Beiträge

zur

Chemie des Berylliums.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät, Sektion II,
der Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 11. August 1913 von

LUCJAN PACZUSKI
aus Skórzec.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

MÜNCHEN 1913.
Druck von Franz X. Seitz, Buttermelcherstrasse 16.

Die folgende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München ausgeführt.

Die Anregung zur Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. Benno Bleyer, der mir bei der Ausführung überaus liebenswürdig und weitgehend mit seinem Rat zur Seite stand.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Kaiserl. Geheimen Regierungsrat und Kgl. Obermedizinalrat Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul und Herrn Privatdozent Dr. phil. Benno Bleyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Beryllerde wurde im Jahre 1797 von Vauquelin[1]) im Beryll entdeckt. Er untersuchte Beryll und Smaragd, die damals als gänzlich verschiedene Mineralien gehalten wurden, und fand, dass in beiden ein noch unbekanntes Metalloxyd vorkam, das einerseits der Tonerde, anderseits der Kalkerde glich. Das natürliche Vorkommen des Berylliums ist ziemlich selten; zumeist wird es von Aluminium und Silicium begleitet. Das wichtigste Mineral ist das dihexagonal bipyramidal kristallisierende, stark lichtbrechende Metasilikat $Be_3Al_2(SiO_3)_6$, der Beryll, der selten farblos auftritt. Grünen Beryll (ein Teil des Al_2O_3 durch Cr_2O_3 ersetzt) bezeichnet man als Smaragd, blaugrünen Beryll als Aquamarin. Noch mehrere andere Berylliummineralien sind als geschätzte Edelsteine bekannt, so z. B. der Chrysoberyll (Alexandrit), ein Berylliumaluminat $Be(AlO_2)_2$, und der diamantähnliche Phenakit Be_2SiO_4. Eine grössere Anzahl anderer Mineralien, meist Silikate, enthalten noch Beryllium als integrierenden Bestandteil.

Das Beryllium zeigt in seinem chemischen Verhalten so grosse Analogie mit dem Aluminium, dass Berzelius für die Beryllerde die Formel Be_2O_3 annahm und noch lange Zeit wurde es als dreiwertiges Element betrachtet, wenn auch schon Awdejew[2]) aus der Analyse des Kaliumberylliumfluorides sowie Scheffer[3]) aus der Untersuchung der Be-Phosphate Gründe für die Zweiwertigkeit des Be beibringen konnten. Nach der Aufstellung des periodischen Systems, in dem das Beryllium an den Anfang der zweiten Vertikalreihe zu stehen kam, wurde die Frage der Wertigkeit bis in die neueste Zeit hinein vielfach erörtert. Die Bestimmung der Atomwärme ergab Werte, die auf die Dreiwertigkeit hinwiesen; demgegenüber wurde aber von Brauner[4]) betont, dass die für die spezifische Wärme gefundenen

[1]) Annal. Chim. Phys. (1) **26**, 165.
[2]) Pogg. Ann. **56** (1842), 118.
[3]) Lieb. Ann. **109** (1854), 144.
[4]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11** (1878), 872.

Daten sehr voneinander abweichen, indem sie von der Temperatur sehr abhängig sind und dass die Elemente mit niedrigem Atomgewicht überhaupt so grosse Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz zeigen, dass aus der Bestimmung der spezifischen Wärme unter Umständen keine Schlüsse auf deren Atomgewicht gezogen werden können. Für die Dreiwertigkeit des Be wurde weiters dessen grosse chemische Aehnlichkeit mit dem Aluminium angeführt. Auf Grund des Avogadroschen Satzes wurde jedoch mit Sicherheit die Zweiwertigkeit des Be festgestellt, und zwar durch Bestimmung der Dampfdichte des Chlorberylliums durch Nilson und Petterson.[1]) Weitere Bestimmungen der Molekulargrösse anderer Berylliumverbindungen ergaben das gleiche Resultat. Rosenheim und Woge[2]) stellten die Verbindungen des Berylliums mit der Oxalsäure her, die ganz anderer Natur sind als die Oxalate der Sesquioxyde. Während die letzteren typische komplexe Salze sind, zeigen die Berylliumoxalate in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten die Eigenschaften von Doppelsalzen. Die Zweiwertigkeit des Be dürfte endgültig entschieden sein, wenn sich auch in neuester Zeit sogar eine Stimme für die Vielwertigkeit des Be geltend machte.[3])

Die grosse Analogie zwischen dem Beryllium und dem Aluminium lässt sich folgendermassen erklären. In den Horizontalreihen des periodischen Systems ist die Elektroaffinität erheblich abgestuft, so dass das »typische« Element der zweiten Gruppe, das Beryllium, erheblich weniger elektropositiv ist als sein Nachbar Lithium in der ersten Gruppe, und wieder viel positiver ist als sein Nachbar Bor in der dritten Gruppe. Eine weitere Gesetzmässigkeit besteht darin, dass innerhalb jeder Untergruppe mit steigendem Atomgewicht die Elektropositivität zunimmt. Hieraus ergibt sich, dass die dritte Gruppe im Aluminium aller Voraussetzung nach ein dem Beryllium bezüglich der Elektroaffinität sehr nahekommendes Element besitzt, da die Elektroaffinitätsdifferenz beim Uebergang von der zweiten zur dritten Gruppe (Be→B) durch die tiefere Stellung des Aluminiums $\overset{B}{\underset{Al}{\downarrow}}$ wieder ausgeglichen wird. Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen die beim Uebergang von der ersten zur zweiten Gruppe (Li→Mg) und von der

[1]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17** (1884), 987.
[2]) Ztschr. anorgan. Chem. **15** (1897), 310.
[3]) Tanatar, Journ. russ. phys. G. **36**, 82; **38**, 850.

dritten zur vierten Gruppe (B→Si). Innerhalb der zweiten Gruppe ähnelt das Beryllium am meisten dem Magnesium. Die Isomorphie der entsprechenden Beryllium- und Magnesiumsalze ist zwar unvollkommen, doch kommt dies auch vor zwischen den Salzen des Lithiums und Natriums, bzw. Bors und Aluminiums.

Das Beryllium bildet farblose, positiv geladene Ionen, die durch ihren süssen Geschmack den Namen Glucinium bedingten, und die die charakteristischen Reaktionen der Berylliumsalzlösung veranlassen; es kann aber auch den Bestandteil komplexer Anionen $HBeO_2'$ und BeO_2' bilden, die als Dissoziationsprodukte der Alkaliberyllate auftreten. In allen Fällen aber sind die Salze des Berylliums, gemäss der schwach basischen bzw. sauren Natur des Berylliumhydroxyds in wässeriger Lösung, deutlich hydrolytisch gespalten. Die Salze des Berylliumkations mit den stärkeren Säuren reagieren deshalb stark sauer und unterscheiden sich darin erheblich von den entsprechenden Salzen der zweiten Gruppe.

Dem Studium der Berylliumverbindungen stellen sich verschiedene Schwierigkeiten in den Weg; vor allem bedarf es umständlicher und zeitraubender Arbeit, völlig aluminiumfreie Ausgangsmaterialien herzustellen; ferner besitzen die Berylliumverbindungen nur ein sehr geringes Kristallisierungsvermögen, weshalb sie schwer zu reinigen und zu isolieren sind; bei allen Arbeiten macht sich weiters die erhebliche Hydrolyse der Verbindungen unangenehm bemerkbar, und schliesslich ist die Bestimmung des Berylliums mit verschiedenen Fehlermöglichkeiten behaftet, die bei dem kleinen Molekulargewicht des Wägekörpers (BeO) sehr ins Gewicht fallen. Diese Umstände bedingen bei vielen Angaben über Berylliumverbindungen eine gewisse Unsicherheit.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, zur Erweiterung der Kenntnisse über Beryllium und dessen Verbindungen

I. auf präparativem Wege zu noch unbekannten komplexen organischen Berylliumverbindungen zu gelangen,

II. die unsicheren Angaben der Literatur über Berylliumborate einer Nachprüfung zu unterziehen und

III. die schon früher erkannte, stark drehungssteigernde Wirkung des Zusatzes alkalischer Berylliumlösungen zu optisch aktiven Stoffen, besonders zu Zuckerarten, näher zu verfolgen und womöglich die Natur der dabei entstehenden Verbindungen aufzuklären.

I.

Die Tendenz des Berylliumions zur Komplexbildung ist gemäss seiner kleineren Elektroaffinität grösser als bei Magnesium und den Erdalkalien; sie ist ersichtlich im Kristallwassergehalt der meisten Berylliumsalze, in der Löslichkeit des Berylliumhydroxyds in Berylliumsalzlösungen und in der gesteigerten Fähigkeit, metalloidartige in organischen Solventien lösliche Verbindungen zu bilden. Das Berylliumchlorid löst sich in Aether und mehrere seiner Salze mit organischen Anionen lösen sich in allen bekannten organischen Lösungsmitteln. Verschiedene in neuerer Zeit hergestellte berylliumhaltige organische Verbindungen lassen die besprochene Tendenz sehr deutlich hervortreten. Mit der Weinsäure und deren Estern und mit der Aepfelsäure liefert das Beryllium mehrere komplexe Verbindungen, in denen Hydroxylwasserstoffatome durch Metall ersetzt werden; auch eine der in der Fehlingschen Lösung vorhandenen Kupferverbindung und der entsprechenden Bleiverbindung ganz analoge Berylliumverbindung wurde schon erhalten.

Es wurde nun versucht, weitere komplexe organische Berylliumverbindungen herzustellen. Als Ausgangsmaterial dienten zumeist Berylliumhaloide und die Berylliumsalze der halogensubstituierten Essigsäuren. Mit Hilfe alkalischer Berylliumlösungen wurden vor allem komplexe Berylliumverbindungen mit Glyzerin, Mannit und anderen mehrwertigen Alkoholen und Alkoholderivaten herzustellen versucht.

Die schon oben angedeuteten Schwierigkeiten, die sich der präparativen Bearbeitung der Berylliumverbindungen entgegenstellen, bedingten auch bei meinen Untersuchungen ein nur sehr wenig befriedigendes Ergebnis. In erster Linie trägt hieran das äusserst geringe Kristallisationsvermögen der Berylliumverbindungen die Schuld. Es wurden zwar in der Literatur zahlreiche organische Berylliumverbindungen als eindeutig und wohldefiniert beschrieben, die aber alle

nicht in kristallisierten, sondern meist nur in glasiger oder sonst nicht charakteristischer Form erhalten wurden, weshalb die Angaben darüber, soweit sie sich auf die Analyse allein stützen, mit Vorsicht aufzunehmen sind. Ich verzichtete deshalb in allen Fällen, in denen die gewünschten Berylliumverbindungen nicht in gut kristallisierter Form zu erhalten waren, auf eine weitere Bearbeitung. Es wurde zwar als Ergebnis ziemlich langwieriger Versuche eine grössere Anzahl von Körpern erhalten, die ausser dem ursprünglichen organischen Komponenten auch Beryllium erhielten; jedoch war eine einwandfreie Definierung derselben in allen Fällen unmöglich.

Wie vorsichtig bei der Deutung der experimentellen Ergebnisse vorgegangen werden musste, lässt sich aus folgenden Beispielen ersehen. Es handelte sich darum, Molekularverbindungen von trichloressigsaurem Beryllium mit verschiedenen organischen Basen (Pyridin, Phenylhydrazin, Anilin) herzustellen; es wurden auch zum Teil gut kristallisierte berylliumhaltige Stoffe erhalten. Es gelang aber nicht, diese Stoffe in zufriedenstellender Weise von der berylliumhaltigen Mutterlauge zu trennen, da sie sowohl in Wasser als auch in allen organischen Solventien löslich waren; da zudem noch der an sich geringe Gehalt an Beryllium innerhalb erheblicher Grenzen schwankte, so musste angenommen werden, dass das vorhandene Beryllium nur mechanisch gebunden und durch Umsetzung zwischen dem Berylliumtrichloracetat und den organischen Basen nur deren trichloressigsaure Verbindungen entstanden waren. Aehnliche Ergebnisse hatten die meisten Untersuchungen, so dass auf die präparative Darstellung von komplexen organischen Berylliumverbindungen verzichtet und die aussichtsreichere physikalisch-chemische Bearbeitung verschiedener Berylliumverbindungen in Angriff genommen wurde.

II. Ueber Berylliumborate.

Das normale Hydrat des Bors, $B(OH)_3$, die Orthoborsäure, die sowohl in freiem Zustand als auch in ihren Salzen bekannt ist, ist eine sehr schwache Säure; dies zeigt sich aus der Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen, die ihr unter den sehr schwachen Säuren den Platz zwischen Schwefelwasserstoff- und Cyanwasserstoffsäure gibt und aus der stark ausgeprägten Tendenz des Boratanions analog denen zahlreicher anderer schwacher Säuren (z. B. Kieselsäure) zur Bildung komplexer und selbstkomplexer Molekelarten.

Die Borate sind teilweise sehr kompliziert zusammengesetzt, da sie sich sowohl von der normalen Säure als auch von kondensierten Säuren ableiten können. Borate, deren Zusammensetzung sichergestellt ist, gehören einem der Typen: 3 MeO, BO_3—1,5 MeO, BO_3—2 MeO, BO_3 und MeO, BO_3 an[1]) und sind nur in geringer Zahl bekannt und beschränken sich in der Hauptsache auf die Borate der Alkalien. Die Borate der schwachen Kationen können nur durch Schmelzen von Borsäureanhydryd mit dem betreffenden Metalloxyd gewonnen werden, da sie durch Wasser sehr schnell und weitgehend hydrolysiert und schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden. Da der Hydrolysengrad der Alkaliborate schon ein beträchtlicher ist, muss für die schwächeren Basen die Hydrolyse erheblich grösser werden und eventuell zur Ausfällung der schwerlöslichen Metallhydroxyde bzw. Oxyde führen.

An dem Beispiel des Silberborates haben Abegg und Cox[2]) in grundlegender Weise die Bildungsmöglichkeit der Borate festgestellt und im allgemeinen folgendermassen[3]) interpretiert.

Aus der Lösung eines Metallsalzes, dessen Hydroxyd und Borat schwer löslich ist, kann durch Zusatz eines Borates, in dessen Lösung BO'_2- und OH'-Ionen vorhanden sind, ein Gemenge seines Borates und seines Hydroxydes ausfallen. Das Verhältnis von (OH') zu (BO'_2) ist abhängig und steht im gleichzeitigen Gleichgewicht mit dem Verhältnis von Metalloxyd : Borat, das wieder gleich ist dem Verhältnis ihrer Löslichkeitsprodukte L_o und L_b. Bei Nichterfüllung dieser Bedingung kann nur ein Bodenkörper ausfallen. Welcher von

---

[1]) Le Chatelier, Compt. rend., **113**, 1034.

[2]) Z. Physik. Chem. **46**, 1 und Z. Elektrochem. **9**, 892.

[3]) Abegg-Herz, Abeggs Handbuch d. anorgan. Chem. III. Bd., erste Abteilg., S. 30.

beiden ausfällt oder ob beide ausfallen, lehrt folgende allgemeine Ueberlegung:

»Das Metall sei einwertig und werde mit M bezeichnet. Hätte M eine andere Wertigkeit, so würde das Resultat der Rechnung in keiner Weise verändert werden. Sind Hydroxyd und Borat Bodenkörper, so muss die Lösung gleichzeitig den beiden Bedingungen genügen:

1. $(M^{\cdot})(OH') = L_o$ 2. $(M^{\cdot})(BO_2') = L_b$

Ferner verlangt das Dissoziationsgleichgewicht der Borsäure sowie des Wassers, dass noch ausserdem:

3. $(H^{\cdot})(BO_2') = K_b(HBO_2)$ 4. $(H^{\cdot})(OH') = K_w$.

Durch Kombination dieser vier Gleichungen folgt dann:

$(HBO_2)\, L_o K_b = L_b K_w$ und

$$(HBO_2) = \frac{L_b \cdot K_w}{L_o \cdot K_b} = \frac{L_b \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-14}}{L_o \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-9}} = 0{,}71 \cdot 10^{-5}\, \frac{L_b}{L_o} \text{ (bei } 25^0\text{)}.$$

Phasentheoretisch stellt ein solches heterogenes Gleichgewicht zwischen drei Stoffen (Oxyd, Borsäure, Wasser) in vier Phasen ein System mit einer Freiheit (Temperatur) dar.«

Nur bei einer bestimmten Borsäurekonzentration können demnach beide Bodenkörper nebeneinander existieren. Bei grösserer Konzentration verschwindet das Oxyd, bei kleinerer das Borat aus dem Bodenkörper. Da die Borsäure eine stärkere Säure als das Wasser ist und die Elektroaffinitätstheorie bedingt, dass die Löslichkeitsprodukte der Borate dementsprechend grösser sind als die der Hydroxyde bzw. Oxyde, wird der Faktor des Verhältnisses L_b zu L_o stets grösser als 1 sein; er darf aber auch nicht zu gross sein, da bei zu grosser Löslichkeit des Borats die Konzentration der hydrolytisch abgespaltenen Borsäure für den Fall der Sättigung an Borat zu gross würde, als dass sie die Lösung aufzunehmen vermöchte.

Es ergibt sich also, dass nur solche Borate in fester Form auf nassem Wege erhältlich sind, die ihrerseits ziemlich schwer und deren entsprechende Hydroxyde bzw. Oxyde anderseits ziemlich leicht löslich sind. Daraus geht hervor, dass die Alkalien und Erdalkalien feste Borate zu bilden vermögen, während die festen Borate der anderen Metalle um so mehr Oxyd beigemengt enthalten, je schwerer löslich dieses Oxyd und je höher die Fällungstemperatur ist. Die meisten Metallborate (mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkaliborate) dürften demnach keine definierten chemischen Individuen, sondern Adsorptionsgebilde bzw. feste Lösungen darstellen.

Nach dem Vorhergesagten erscheint es auch zweifelhaft, ob das von Krüss und Mohrat[1]) beschriebene Berylliumborat 5 $BeO \cdot B_2O_3$, das sie durch Fällung einer Berylliumchloridlösung mit einer Boraxlösung als amorphes, sehr voluminöses, dem Berylliumhydroxyd sehr ähnliches Pulver erhielten, ein chemisches Individuum darstellt.

Um die Bildungsbedingungen und die Eigenschaften eventuell existierender Berylliumborate zu studieren, wurde

1. die Verteilung von Borsäure zwischen Wasser und Berylliumhydroxyd und
2. das Verhalten von Borax zu Berylliumsalzlösungen experimentell geprüft.

1. Die Verteilung von Borsäure zwischen Wasser und Berylliumhydroxyd.

Für die Wechselwirkung zwischen Berylliumhydroxyd und Borsäurelösung als einem heterogenen System zwischen einem amorphen Körper mit grosser Oberflächenentwickelung und einem molekularen bzw. iondispersen Stoff (echte Lösung) gelten die folgenden Voraussetzungen.

Der Reaktionsablauf zwischen den beiden Komponenten kann, solange die feste amorphe Phase im Ueberschuss bleibt, auf dreierlei Weise erfolgen: entweder bildet sich

1. eine den Begriffen der chemischen Affinität entsprechende definierte Verbindung, oder
2. der gelöste Stoff verteilt sich zwischen dem ursprünglichen Lösungsmittel und dem festen Stoff nach dem Henryschen Gesetz, nach dem das Verhältnis der Konzentration des verteilten Stoffes im festen Körper und in der Lösung konstant ist, oder aber es ist
3. die Reaktion zwischen wahrhaft gelöstem und dem amorphen Stoff durch eine Zustandsaffinität bedingt, d. h. die Reaktion ist als eine Adsorptionserscheinung aufzufassen, bei der die Konzentration der Lösung nicht proportional der adsorbierten Menge ist, da aus verdünnten Lösungen relativ mehr adsorbiert wird als aus konzentrierteren und die Adsorption sich demnach asymptotisch einem Grenzwert nähert. Für diese Adsorptionserscheinungen sind das Henrysche Gesetz, das Massen-

[1]) Berichte d. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 731.

wirkungsgesetz und die Phasenregel nicht anwendbar, da diese sich auf Molekularbetrachtungen gründen und die experimentellen Ergebnisse, die durch die mächtige Entwickelung der Kolloidforschung in den letzten Jahren bekannt wurden, nicht zu erklären vermögen. Am besten lässt sich das Adsorptionsgleichgewicht durch die einfache Formel

$$\frac{C\omega^p}{C\lambda} = K$$

illustrieren, wobei $C\omega$ die Konzentration des Adsorbendums im Adsorbens, $C\lambda$ die Konzentration des Adsorbendums in der Gleichgewichtslösung ist, p ($p > 1$) und K Konstanten darstellen, unter der Voraussetzung, dass die beteiligten Körper während des Reaktionsverlaufes ihre Natur nicht verändern. Die graphische Darstellung dieser Formel ergibt eine charakteristische Kurve, die anfangs mehr oder weniger stark ansteigt und sich dann einer Geraden nähert.

Das Gleichgewicht nach dem Henryschen Gesetz wird durch die Formel $\frac{C\omega}{C\lambda} = K$ ausgedrückt, d. h. der Exponent des Zählers der obigen Adsorptionsformel wird 1 und der Reaktionsverlauf wird durch eine ansteigende gerade Linie gekennzeichnet.

Die neuere Formulierung nach Freundlich[1]) ergibt für das Adsorptionsgleichgewicht statt $\frac{C\omega^p}{C\lambda} = K$ die Formel: $\frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{p}}$, $x =$ die aufgenommene Menge des gelösten Stoffes, m die Menge des Adsorbens $\left(\frac{x}{m} = C\omega\right)$, C die Konzentration der Gleichgewichtslösung ($C = C\lambda$) k und $\frac{1}{p}$ $\left(\frac{1}{p} < 1\right)$ wieder die Konstanten der älteren Formel. Für den Henry-Satz ergibt sich dann die Formel:

$$\frac{C\omega}{C\lambda} = K = \frac{x}{m} = K \cdot C.$$

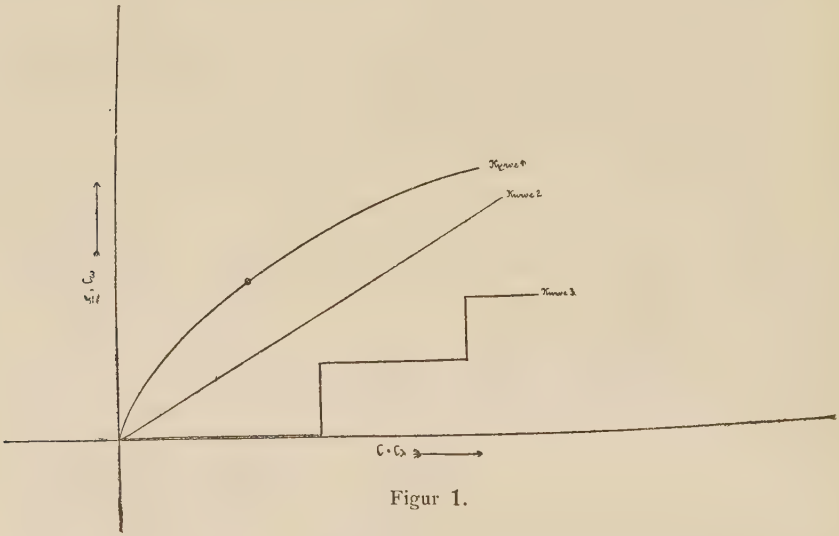
Nach den Gesetzen der chemischen Affinität reagieren m-Mole des adsorbierenden Stoffes A mit n-Molen des gelösten Stoffes B unter Bildung von q-Molen der Verbindung C. Die graphische Darstellung mit der Konzentration C als Abszisse und der Zusammensetzung der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **57**, 385.

festen Phase ($= \frac{x}{m}$, da x = der aufgenommenen Menge von B und m = Menge des reagierenden A) als Ordinate ergibt eine unstetige Kurve.[1])

Zur besseren Veranschaulichung zeigt das folgende Diagramm die graphische Darstellung der drei möglichen typischen Fälle des Reaktionsverlaufes zwischen festem, amorphem und wahrhaft gelöstem Stoff.

Kurve 1 = Gleichgewicht nach Adsorptionsformel; Kurve 2 = Gleichgewicht nach Henry-Satz; Kurve 3 = Gleichgewicht nach chemischer Affinität.



Figur 1.

Die folgende Untersuchung wurde unternommen, um den Reaktionsverlauf zwischen frisch gefälltem Berylliumhydroxyd und Borsäure näher zu studieren; sie behandelt die Wechselwirkung zwischen konstanten Mengen von Berylliumhydroxyd mit wechselnden und ansteigenden Borsäuremengen bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur.

Das Berylliumhydroxyd wurde nicht im fertigen Zustand verwendet, sondern man liess es in statu nascendi, nach Ausfällen mit Ammoniak auf die Borsäurelösung einwirken. Zu dieser Versuchsanordnung führte die Erfahrung, dass das Berylliumhydroxyd nach seiner Fällung sehr schnell seine Oberflächenenergie, wodurch auch sein Aufnahmevermögen erheblich vermindert wird, verändert. Dieses

[1]) Siehe Freundlich, Kolloidzeitschr. 3, 212.

»Altern« geht so schnell vor sich, dass das gefällte Berylliumhydroxyd nach einigen Stunden einen dynamisch gänzlich verschiedenen Körper darstellt. Da auch die Dosierung des gesondert hergestellten Berylliumhydroxyds schwierig ist und es sich auch erwarten liess, dass die Borsäure von dem Beryllium besser gebunden wird, wenn es vorher in der Lösung gleichmässig verteilt ist, weil dann das Berylliumhydroxyd bei seiner Fällung an der gesamten Oberfläche seiner wabigen Struktur Gelegenheit hat, die gleichmässig verteilte Borsäure aufzunehmen, während das vorher ausgefällte Berylliumhydrat nur eine relativ kleine Oberfläche der Borsäure gegenüber zur Geltung bringen kann, wurde die im nachstehenden beschriebene Versuchsanordnung gewählt; die angestellten Vorversuche ergaben auch, dass diese Voraussetzungen zutreffen.

Es wurden also Borsäurelösungen von bekanntem Gehalte mit Berylliumsulfatlösungen von bekanntem Gehalte gemischt, eine entsprechende Menge von Ammoniakflüssigkeit zugegeben und mit Wasser bis zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt.

Durchführung der Versuche.

Für die Versuche wurden folgende Lösungen verwendet: Die Borsäurelösung wurde durch Auflösen von reiner Borsäure in Wasser hergestellt. Der Borsäuregehalt ergab sich durch Titration mit n/2 KOH entsprechend 25 mg in 1 ccm Lösung.

Die Berylliumlösung wurde durch Auflösen von reinem Berylliumsulfat $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ bereitet. Der Berylliumgehalt betrug, als $Be(OH)_2$ berechnet, in 1 ccm = 25 mg $Be(OH)_2$.

Die Ammoniakflüssigkeit wurde durch Verdünnen von ca. 20%igem NH_3 hergestellt und enthielt in 1 ccm so viel Ammoniak als 162,6 mg NH_4OH entsprach (Titration mit n/1 HCl). Diese Verdünnungsweise wurde aus Zweckmässigkeitsgründen gewählt.

a) Vorversuche.

In erster Linie mussten Versuche angestellt werden, um die günstigste Mischungsreihenfolge der Komponenten bezüglich der Aufnahmewirkung festzustellen. Die Mischung erfolgte in drei verschiedenen Anordnungen:

α) 1. Berylliumlösung, 2. Borsäurelösung, 3. Ammoniak;
β) 1. Borsäurelösung, 2. Ammoniak, 3. Berylliumlösung;
γ) 1. Berylliumlösung, 2. Ammoniak, 3. Borsäurelösung.

Es ergab sich für die unter α angegebene Mischungsreihenfolge die günstigste Wirkungsweise.

Die Versuche wurden demnach folgendermassen durchgeführt: Eine konstante Berylliumlösung wurde mit wechselnden Mengen Borsäurelösung vermengt, unter Umschütteln die entsprechenden Ammoniakmengen und schliesslich Wasser bis zu einem bestimmten Volumen zugegeben. Hierauf wurde das Gemisch bestimmte Zeit bei konstanten Temperaturen so lange geschüttelt, bis der Gehalt der klaren, abgesetzten Flüssigkeit an Borsäure sich nicht mehr veränderte. Nach erreichtem Gleichgewicht wurden die Flaschen zum Absitzenlassen beiseite gestellt und hierauf durch gehärtete Filter (die ersten Tropfen des Filtrates wurden verworfen) die überstehende Flüssigkeit klar abfiltriert. Hierbei wurde beobachtet, dass bei geringeren Borsäuremengen das Absitzen und das Filtrieren viel schneller erfolgte als bei Gegenwart von grösseren Borsäuremengen. Diese Erscheinung beruht auf dem Verhältnis des spezifischen Gewichts von Flüssigkeit und Bodenkörper. Eine andere Beobachtung konnte aber nicht einwandfrei gedeutet werden. Die klaren Filtrate nämlich, die bei den Versuchen mit grösseren Borsäuremengen anfielen, enthielten geringe Mengen Beryllium gelöst; ob das Beryllium in Form von Borat vorhanden oder ob eine geringe Peptisation des Berylliumhydroxydgels eingetreten war, konnte nicht entschieden werden; jedenfalls störte das im Filtrat vorhandene Beryllium bei der Titration mit Kalilauge auf Borsäure, da es Kalilauge verbraucht und musste deshalb durch gelindes Erwärmen im Wasserbad abgeschieden werden, was auch vollständig gelang.

Die Borsäuregehaltsbestimmung in den klaren, berylliumfreien Filtraten wurde folgendermassen durchgeführt:

Da die Borsäure auf titrimetrischem Wege mit Kalilauge unter Zugabe von Glyzerin und Phenolphthalein als Indikator bestimmt werden sollte, musste zuerst das bei der Wechselwirkung zwischen Berylliumsulfat und Ammoniakflüssigkeit entstehende Ammonsulfat und das noch überschüssige Ammoniak entfernt werden, da diese Stoffe die Borsäuretitration stören. Zu diesem Zweck wurde ein aliquoter Teil des Filtrates in einem Jenaer Kolben nach Zugabe von überschüssiger Kalilauge (dadurch wurde vermieden, dass freie Borsäure mit Wasserdämpfen flüchtig geht) in üblicher Weise (Kugelaufsatz, Liebigscher Kühler) unter Durchleitung von kohlensäurefreier Luft (zur Vermeidung der Siedeverzüge) so lange gekocht, bis sich

das Destillat frei von Ammoniak (Prüfung mit Nesslerschem Reagens) erwies. Die in dem Kolben zurückgebliebene ammoniakfreie, borsäurehaltige Flüssigkeit wurde bis zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt und in einem aliquoten Teil dann durch Neutralisieren mit Salzsäure bestimmter Konzentration unter Verwendung von Methylorange als Indikator die Menge Salzsäure bestimmt, die zur Bindung der überschüssigen Kalilauge nötig ist und ein anderer aliquoter Teil nach Zugabe der nötigen Menge Salzsäure ohne Zugabe von Methylorange kurze Zeit am Rückflusskühler zur Vertreibung der Kohlensäure (aus den verwendeten Reagenzien) gekocht und schliesslich der neutrale kohlensäurefreie Filtratanteil mit n/2 Kalilauge unter Zugabe von doppelt destilliertem, säurefreiem Glyzerin und Phenolphthalein als Indikator auf Borsäure titriert. Diese umständliche und zeitraubende Gehaltsbestimmung ergab bei peinlicher Durchführung sehr gute Resultate. Ueber die Genauigkeit der Bestimmung wird weiter unten bei der Besprechung der erhaltenen Resultate Näheres erwähnt werden.

Bei allen Versuchen, die zu einem Gleichgewicht führen, ist der Einfluss der Temperatur mehr oder weniger zu berücksichtigen. Bei den folgenden Versuchen wurde die Verteilung der Borsäure zwischen Wasser und Berylliumhydroxyd bei Zimmertemperatur (ca. 20^0; die geringen Abweichungen spielten keine Rolle) und bei Siedetemperatur ($99^0 \pm 0{,}2^0$) studiert. Die letzte Temperatur wurde dadurch erreicht, dass das auf analoge Weise, wie bei den Zimmertemperaturversuchen, erhaltene Borsäure-Beryllium-Ammoniakgemisch in einem Jenaerkolben am Rückflusskühler auf einer Asbestplatte gekocht wurde. Das Filtrieren erfolgte bei diesen Versuchen möglichst schnell nach beendigtem Kochen, um eine Verschiebung des Gleichgewichtes zu vermeiden.

Weitere Versuchsreihen ergaben, dass das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur nach zweistündiger Schütteldauer bzw. bei Siedetemperatur nach einstündiger Kochdauer (berechnet vom Beginn des Siedens an) erreicht wurde.

Zur vollständigen Abscheidung des Berylliumhydroxydes musste überschüssige Ammoniakflüssigkeit angewendet werden, wodurch wieder eine Beeinträchtigung der Oberflächenenergie erwartet werden könnte, da die Kolloide erwiesenermassen bei der Auswahl verschiedener aufzunehmender Stoffe in erster Linie ihnen chemisch affine Stoffe bevorzugen, wodurch ihre Oberflächenenergie zum Teil gebunden wird und nur noch im geringeren Masse für die Aufnahme

der anderen Stoffe in Betracht kommt. Mehrere Versuche ergaben infolge der geringen chemischen Affinität zwischen dem Berylliumhydroxyd und Ammoniak einen kaum merklichen Einfluss der verwendeten Ammoniakmenge auf die Oberflächenenergie des Berylliumhydroxyds. Zur Erzielung vergleichbarer Resultate wurde bei allen Versuchen eine Ammoniakmenge angewendet, die der vorhandenen Berylliumsalzmenge doppelt äquivalent war (für je 10 ccm Berylliumlösung = 250 mg $Be(OH)_2$ 5 ccm NH_3-Flüssigkeit = 813 mg $NH_4OH = Be^{\cdot\cdot} + 2 + 2\ OH'$).

Die endgültige Versuchsanordnung ergab sich aus dem Vorstehenden also so, dass die in Büretten genau abgemessenen Flüssigkeitsmengen in der angegebenen Reihenfolge vermengt, das Gemisch bei Zimmer- bzw. Siedetemperatur zwei bzw. eine Stunde lang geschüttelt wurde und im klaren Filtrat die noch vorhandene Borsäuremenge ermittelt wurde.

b) Endgültige Versuche.

Verteilungsisothermen für Borsäure zwischen Wasser und frisch gefälltem Berylliumhydroxyd.

Nachstehende Tabellen geben Aufschluss über die Anordnung, Durchführung und die Ergebnisse der einzelnen Versuche.

Tabelle 1.

Verteilungsisotherme für Borsäure zwischen frischgefälltem Berylliumhydroxyd und Wasser. Temp. ca. 20°. Mischungsreihenfolge: Borsäure, Berylliumsalz und Ammoniak. Konstante Mengen von $Be(OH)_2$: 250 mg. Konstantes Volumen. Doppelt äquivalente Menge von NH_3. Schütteldauer 2 Stunden.

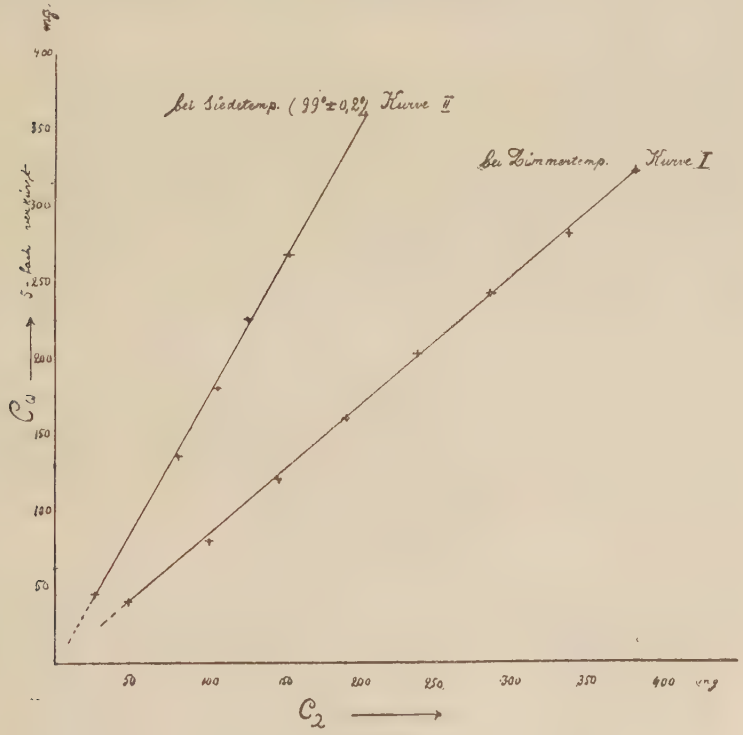
Nr.	Versuchs-Volumen ccm	Angewendet mg $B(OH)_3$	Angewendet mg $Be(OH)_2$	Angewendet, berechnet auf 100 ccm mg $B(OH)_3$	Angewendet, berechnet auf 100 ccm mg $Be(OH)_2$	Mengen-Verhältnis $B(OH)_3 : Be(OH)_2$	Berechnet auf 100 ccm $B(OH)_3$ mg: Im Filtrat noch vorhanden $C\omega_1$	Berechnet auf 100 ccm $B(OH)_3$ mg: aufgenommen $C\lambda_1$	Verhältnis $1 : C\omega_1/C\lambda_1 = 1/K_1$
1	200	500	500	250	250	1 : 1	202,01	47,9	0,237
2	200	1000	500	500	250	2 : 1	404,2	94,9	0,234
3	200	1500	500	750	250	3 : 1	604,8	145,2	0,240
4	200	2000	500	1000	250	4 : 1	808,4	191,6	0,237
5	200	2500	500	1250	250	5 : 1	1012,0	238,0	0,235
6	200	3000	500	1500	250	6 : 1	1215,0	284,4	0,234
7	200	3500	500	1750	250	7 : 1	1413,5	337,1	0,239
8	200	4000	500	2000	250	8 : 1	1616,8	383,2	0,237
								Mittel:	0,237 = 1 : K_1

Tabelle 2.

Verteilungsisotherme für Borsäure zwischen frischgefälltem Berylliumhydroxyd und Wasser. Temp. 99° ± 0,2°. Mischungsreihenfolge: Borsäure, Berylliumsalz u. Ammoniak. Konstante Mengen von $Be(OH)_2$: 250 mg. Konstantes Volumen. Doppelt äquivalente Menge von NH_3. Kochdauer 1 Stunde.

Nr	Versuchs-Volumen ccm	Angewendet mg $B(OH)_3$	Angewendet mg $Be(OH)_2$	Angewendet, berechnet auf 100 ccm mg $B(OH)_3$	Angewendet, berechnet auf 100 ccm mg $Be(OH)_2$	Mengen-Verhältnis $B(OH)_3 : Be(OH)_2$	Berechnet auf 100 ccm $B(OH)_3$ mg: Im Filtrat noch vorhanden $C\omega_2$	Berechnet auf 100 ccm $B(OH)_3$ mg: aufgenommen $C\lambda_2$	Verhältnis $1 : C\omega_2/C\lambda_2 = 1/K_2$
1	200	500	500	250	250	1 : 1	224,55	25,45	0,113
2	200	1500	500	750	250	3 : 1	670,65	79,35	0,118
3	200	2000	500	1000	250	4 : 1	895,4	104,5	0,117
4	200	2500	500	1250	250	5 : 1	1122,15	127,9	0,113
5	200	3000	500	1500	250	6 : 1	1347,2	152,7	0,113
6	200	4000	500	2000	250	8 : 1	1796,5	203,4	0,115
								Mittel: **0,115** $= 1/K_2$	

Trägt man die Werte von $C\omega$ und $C\lambda$ als Ordinaten bzw. Abszissen auf, so erhält man nachstehende Kurven.



Figur 2.

Die Konstanz der Werte von $K_1 = 0{,}237$ und $K_2 = 0{,}115$ und die Gestalt der Kurven lassen die Annahme berechtigt erscheinen, dass die Verteilung von Borsäure zwischen frisch gefälltem Berylliumhydroxyd und Wasser sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei Siedetemperatur nach dem Henryschen Gesetz verläuft. Ueber die Abweichung, die einzelne der beobachteten Werte von $C\omega/C\lambda$ von den Mittelwerten K_1 und K_2 zeigen, ist noch zu sagen, dass sie in der Hauptsache bedingt werden durch die umständliche Vorbereitung des Filtrates zur Titration und durch diese selbst. Werden z. B. von dem Filtrat 50 ccm nach der oben beschriebenen Methode mit Kalilauge gekocht, dann auf 100 ccm gebracht und von dieser Menge wieder je 20 ccm titriert, so wird der Titrationsfehler bei der Berechnung für 100 ccm Ausgangsvolumen mit 10, bei der Verwendung von je 50 ccm mit 4 multipliziert. Um die an sich sehr kleinen, unvermeidbaren Titrationsfehler bei allen Versuchen möglichst in gleicher Grösse zu halten, wurden mit ansteigender Borsäuremenge im Verhältnis kleinere Mengen der borsäurehaltigen Filtrate der endgültigen Titration zugeführt und auf diese Weise der Fehlerfaktor möglichst in gleicher Höhe gehalten.

Die beobachtete Erscheinung, dass Berylliumhydroxyd bei der höheren Versuchstemperatur weniger (zirka die Hälfte) Borsäure aufnimmt, steht ganz im Einklang mit den Erfahrungen, die anderwärts mit dem Berylliumhydroxyd gemacht wurden. Das Berylliumhydroxyd vermindert seine Oberflächenenergie sehr schnell und bedeutend unter dem Einfluss des Erhitzens. Ob eine »physikalische« Erklärung den Vorzug verdient vor einer »chemischen«, die sich auf die chemische Veränderung des Hydratzustandes und damit auf die Bildung verschiedener »chemischer« Individuen gründet, lässt sich nicht entscheiden, da sich bis jetzt nur nachweisen liess, dass bei Zimmertemperatur verschiedene chemische Modifikationen von Berylliumhydrat existieren.

Zusammenfassung.

1. Berylliumhydroxyd in statu nascendi nimmt Borsäure auf nach Massgabe des Henryschen Gesetzes sowohl bei Zimmertemperatur (ca. 20°) als auch bei Siedetemperatur (ca. 99°). Wie vorauszusehen war (siehe Vorbemerkung über die Borate der Metalle), lassen sich auf nassem Wege keine definierten chemischen Verbindungen zwischen Berylliumhydroxyd und Borsäure

erhalten; es entstehen auf diesem Wege vielmehr feste Lösungen von Borsäure in Berylliumhydrat. Das von Krüss und Moraht beschriebene Berylliumborat $5BeO \cdot B_2O_3$ ist als chemisches Individuum zu streichen.

2. Bei Zimmertemperatur werden 18,89% und bei Siedetemperatur 9,8% der ursprünglich vorhandenen Borsäure von Berylliumhydroxyd aufgenommen.

2. Das Verhalten von Borax zu Berylliumsalzlösungen.

Durch die Untersuchung über die Verteilung von Borsäure zwischen Wasser und Berylliumhydroxyd konnte schon gezeigt werden, dass die Angaben von Krüss und Moraht[1]) über ein definiertes Berylliumborat der Zusammensetzung $5\,BeO \cdot B_2O_3$ sich nicht mehr aufrecht erhalten lassen. Unabhängig von den schon geschilderten Verteilungsversuchen wurde nun das Verhalten von Boraxlösungen zu Berylliumsalzlösungen einer eingehenden Prüfung unterzogen, da die geringen Angaben von Krüss und Moraht, die ihr Berylliumborat durch Fällung einer Berylliumchloridlösung mit einer Boraxlösung herstellten, das Wesen der zwischen den beiden Stoffen stattfindenden Reaktionen nur ungenügend charakterisieren.

Die Autoren, die in früherer Zeit sich mit den Boraten beschäftigten, haben nur die Niederschläge untersucht, die sie bei der Wechselwirkung von Metallsalz- und Boraxlösungen erhielten, ohne die Frage nach dem Grunde einer geringeren oder grösseren Vollständigkeit der Reaktion aufzuwerfen oder für die widersprechenden Ergebnisse ihrer Versuche eine Erklärung zu suchen. Wiederholt wurden in früheren Jahren die Borate des Zinks und Mangans untersucht, aber ohne abschliessenden Erfolg. Eingehende Versuche über eine Borat-Metallsalzfällung unter Berücksichtigung aller Versuchsbedingungen und mit möglichster Deutung der erhaltenen Resultate wurde erst in neuester Zeit von Fr. Borchers in seiner Untersuchung über das Verhalten von Borax zu Zinksalzen in wässeriger Lösung ausgeführt.[2]) Die interessanten Arbeiten von Abegg und Cox[3]) kommen hier nicht in Betracht, da sie das Gleichgewicht zwischen Silberborat, Wasser, Silberoxyd und Borsäure behandeln, weil in

[1]) loc. cit.

[2]) Zeitschr. anorgan. Chem. **68** (1910), 269.

[3]) loc. cit.

ihm die zweite Säure, die ursprünglich in dem Metallsalz vorhanden war, fehlt.

Die vorliegende Untersuchung über die Reaktion zwischen Berylliumsalz und Borax in wässeriger Lösung schloss sich in mehreren Punkten an die Borchersche Arbeit an, wodurch sich in vielen Fällen direkt vergleichbare Resultate erhalten liessen.

Die Reaktion zwischen Berylliumsalzen und Borax ergibt je nach den Versuchsbedingungen eine erhebliche Variation der Umsetzungswerte und der Zusammensetzung der erhaltenen Berylliumboratniederschläge. Der Verlauf der Reaktion wurde durch die Untersuchung der Flüssigkeit in bezug auf ihren Borsäuregehalt vor und nach der Fällung kontrolliert. Der entstandene Bodenkörper wurde nicht näher untersucht, da er sich durch die Aufnahme von Hydroxylgruppen der eindeutigen Beurteilung entzieht.

Der Zustand der wässerigen Boraxlösung ist sehr kompliziert, da verschiedene Gleichgewichte anzunehmen sind. Das Tetraboratanion zerfällt in einfache Boratanionen und freie Borsäure, die wiederum als sehr schwache Säure nur unwesentlich dissoziiert ist. Die hohen Werte der molaren Schmelzpunktsdepression in sehr verdünnten Lösungen weisen auf einen Zerfall eines Mols $Na_2B_4O_7$ in nahezu 6 Mole hin, etwa nach der Gleichung $Na_2B_4O_7 + H_2O \rightarrow 2\,Na^{\cdot} + 2\,BO_2' + 2\,HBO_2$. Bei grösseren Konzentrationen wird dann das Zusammentreten von Monoboratanionen und freier Borsäure zu komplexen Polyborationen sehr begünstigt. P. Mueller und Abegg[1]) haben die quantitativen Verhältnisse näher verfolgt und gefunden, dass selbst ziemlich verdünnte Boraxlösungen noch nachweisbare Mengen von Polyborat enthalten und nicht völlig in Metaborat und freie Borsäure gespalten sind, und dass die Menge der freien Borsäure mit steigender Konzentration nur langsam ansteigt, da sie in immer wachsenden Mengen zur Polyboratbildung verbraucht wird, was sich am besten aus der Konstitution der Boraxlösungen bei 25^0 ersehen lässt:[2])

Konzentration des $Na^{\cdot}$	= 0,050	0,099	0,206	Mol/Liter
Konzentration der freien Borsäure	= 0,043	0,058	0,066	
Borsäure in Polyborat gebunden	= 0,007	0,041	0,140	

[1]) Zeitschr. physikal. Chem. **57** (1907), 513.

[2]) Abegg, Handbuch der anorgan. Chem. III.

Neben den Gleichgewichten zwischen den verschiedenen Boratanionen ist noch das hydrolytische Dissoziationsgleichgewicht in Boraxlösungen in Betracht zu ziehen, dessen Berechnung aber durch die ungenaue Kenntnis der Konstitution der Boraxlösungen vorderhand noch nicht möglich ist. Jedenfalls bilden sich Hydroxylionen, die beim Zusammentreffen mit Berylliumionen die Bildung von Beryllat veranlassen können.

Nach Borchers lassen sich nach dem Massenwirkungsgesetz folgende Formeln für die Reaktion zwischen Berylliumsalz und Borax annehmen:

1. Zustand der Boraxlösung:

$$C \cdot Na_2B_4O_7 \cdot C^5 \cdot H_2O = K \cdot C \cdot NaOH \cdot C^3 \cdot H_3BO_3 \cdot C \cdot NaBO_2.$$

2. Reaktion zwischen Borat und Berylliumsalz:

$$C^2 \cdot BO_2' \cdot C \cdot Be'' = K \cdot C \cdot Be(BO_2)_2$$

und demnach die Reaktion zwischen Borax und Berylliumsalz:

3. $$C \cdot B_4O_7'' \cdot C^3 \cdot H_2O \cdot C \cdot C \cdot Be'' = K \cdot C^2 \cdot H_3BO_3 \cdot C \cdot Be(BO_2)_2.$$

Nach Gleichung 1 tritt nur Monoborat auf; es können aber auch sicher noch mehrere Typen von Komplexen gleichzeitig entstehen, deren Feststellung bei den vorliegenden Versuchen nicht als nötig erschien, zudem die Verhältnisse sehr kompliziert liegen.

Schliesslich wurden die Untersuchungen noch dadurch erschwert, dass ein Berylliumsalzüberschuss auf das gefällte Berylliumborat auflösend wirkte unter Bildung löslicher Komplexsalze.

Zur Durchführung der einzelnen Versuche ist noch zu bemerken, dass Borax in gesättigten und übersättigten Lösungen, teilweise auch in fester Form, und dass als Berylliumsalz immer Berylliumsulfat in verschieden konzentrierten Lösungen und in fester Form verwendet wurde. Die Mischungsreihenfolge sowie die sonstigen Versuchsbedingungen (Zeitdauer des Schüttelns und Stehenlassens, Temperatur) wurden verschieden variiert.

Der Zweck, den Borchers[1]) mit seinen Versuchen verfolgte, war der, unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes zu möglichst vollkommenen Fällungen des Zinksalzes als Zinkborat zu gelangen. Da wir uns ein ähnliches Ziel gesteckt hatten, stellten wir zunächst Vorversuche zur Festlegung der Arbeitsweise an (I), dann folgten Fällungen mit kaltgesättigten Boraxlösungen unter verschiedenen Ver-

[1]) loc. cit.

suchsbedingungen (II), Fällungen mit heissgesättigten Boraxlösungen in der Hitze (III), sodann wurde der Einfluss eines Ueberschusses der Fällungsmittel (IV), der Einfluss von zugesetztem Salz (V) und der Einfluss verschiedener Fällungsmittel (VI) näher verfolgt. Schliesslich wurden Versuche angestellt, im Bodenkörper möglichst grosse Mengen von Borsäure zu binden (VII).

I. Borsäurelösungen und Berylliumsulfat und Berylliumhydroxyd.

Berylliumsulfat ist ohne Einwirkungen auf Borsäurelösungen, während Berylliumhydroxyd sowohl in der Kälte als auch in der Hitze aus Borsäurelösungen Borsäure nach Massgabe des Henryschen Verteilungssatzes aufnimmt. Die hierbei auftretenden Verhältnisse wurden genau verfolgt; die Ergebnisse sind im 1. Teil dieser Arbeit enthalten.

Die Arbeitsweise wurde an mehreren Versuchen studiert, in denen Berylliumsulfat mit kaltgesättigter überschüssiger Boraxlösung zusammengebracht wurde.

Die Analyse machte im Anfang ziemliche Schwierigkeiten; sie wurde schliesslich nach dem Ausfällen des Berylliums mit Ammoniak analog wie bei den Verteilungsversuchen (siehe I. Teil, Seite 24) ausgeführt. Die Resultate der einzelnen Versuche werden in der Folge in der Weise angegeben, dass der Betrag des ausgefällten bzw. in der Lösung verbliebenen Borax angegeben wird, wobei das gesamte Versuchsvolumen, nicht das gemessene Filtrat, der Berechnung zugrunde gelegt wurde, da das Filtermaterial adsorbierend wirkte, der Bodenkörper nicht völlig von der Flüssigkeit zu trennen war und auch noch andere Umstände Fehler bedingen konnten.

Die Mischungsreihenfolge der Komponenten und die Konzentrationsverhältnisse wurden verschieden variiert. Verschiedene Versuche ergaben, dass nach zweistündigem Schütteln in allen Fällen Gleichgewicht eingetreten war.

II. Fällungen mit kaltgesättigten Boraxlösungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Zu diesen Versuchen wurde eine kaltgesättigte Boraxlösung verwendet, die im Liter 37,7 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ enthielt. 50 ccm dieser Lösung wurden nach molaren Verhältnissen mit 0,8740 g $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ nach der Formel $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O : BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ zusammengebracht.

(382) (177)

Die Versuche zeigten, dass die bei abnehmender Konzentration sich steigernde Hydrolyse und die anwachsende Löslichkeit des Berylliumborates eine Abnahme der im Bodenkörper gebundenen Borsäure bedingen:

Versuch 1. 50 ccm Boraxlösung mit 0,8740 g festem $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ zusammengebracht; Gesamtvolumen 50 ccm; Boraxabnahme pro 100 ccm = 16,3%.

Versuch 2. 50 ccm Boraxlösung + 50 ccm Wasser mit 0,8740 g festem $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ zusammengebracht; Gesamtvolumen 100 ccm; Boraxabnahme pro 100 ccm = 12,3%.

Weitere Versuche beschäftigten sich mit Studium des Einflusses der Mischungsreihenfolge der Komponenten, des Einflusses eines kleinen Ueberschusses an Borax bzw. Berylliumsulfat und des Einflusses der Konzentration des Berylliumsulfates. Die besten Ausbeuten wurden erhalten bei Verwendung möglichst konzentrierter Berylliumlösungen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Versuch 3. Berylliumsulfat im kleinen Ueberschuss; Reihenfolge der Mischung: $BeSO_4$-Lösung + Boraxlösung. Boraxlösung kaltgesättigt: 43,61 g Borax im Liter:

a) 60 ccm 1/5-n$BeSO_4$-Lösung + 50 ccm Boraxlösung; Boraxabnahme 12,6%;

b) 6 ccm 2/1-n$BeSO_4$-Lösung + 50 ccm Boraxlösung; Boraxabnahme 16,5%;

c) 2 ccm 6/1-n$BeSO_4$-Lösung + 50 ccm Boraxlösung; Boraxabnahme 19,8%.

$BeSO_4$-Ueberschuss ist in allen drei Fällen der gleiche.

Versuch 4. Borax im kleinen Ueberschuss; Reihenfolge der Mischung: Boraxlösung + $BeSO_4$-Lösung; Konzentration der Boraxlösung wie bei Versuch 3.

a) 60 ccm 1/5-n$BeSO_4$-Lösung + 50 ccm Boraxlösung; Boraxabnahme 12,8%;

b) 6 ccm 2/1-n$BeSO_4$-Lösung + 50 ccm Boraxlösung; Boraxabnahme 17,8%;

c) 2 ccm 6/1-n$BeSO_4$-Lösung + 50 ccm Boraxlösung; Boraxabnahme 19,7%.

Boraxüberschuss in allen Fällen der gleiche.

Die Mischungsreihenfolge und der variierende Ueberschuss von $BeSO_4$ und Borax hatte keinen merklichen Einfluss; wohl aber die Konzentration der Berylliumlösung.

III. Fällungen mit heissgesättigten Boraxlösungen und mit äquivalentem festen Berylliumsulfat.

Aus den letzten Versuchen ist ersichtlich, dass die Bildung von Berylliumborat auf Kosten des Borax mit ansteigenden Konzentrationen wächst, da dann die Menge des vorhandenen Polyborates zunimmt und die der unwirksamen Borsäure und der schädlichen Hydroxylionen abnimmt. Es war demnach bei Verwendung von heissgesättigten Boraxlösungen eine gute Ausbeute an Berylliumborat zu erwarten, wenn auch hohe Versuchstemperaturen wieder zersetzend auf dieses einwirken mussten.

Das Versuchsvolumen sollte möglichst klein, aber doch so reichlich bemessen sein, dass ein Ausscheiden von Borsäure, Borax und Natriumsulfat vermieden werden konnte. Es wurde durchgängig die Temperatur des Wasserbades benutzt, da hierbei erhebliche Boraxkonzentrationen erzielt werden konnten. Das Verdunsten der Flüssigkeit wurde durch Verwendung einer Druckflasche und das Ausscheiden von Kristallen beim Filtrieren durch Verwendung von Heissdampftrichtern vermieden.

Versuch 5. 42 g Borax wurden in 100 ccm Wasser heiss gelöst und hierzu die äquivalente Menge von 19,46 g festem $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ gegeben. Die Druckflasche mit Inhalt wurde zwei Stunden lang im siedenden Wasser geschüttelt. Die Abnahme an Borax betrug bei diesen Versuchen ca. 35 bis 36%. Es wurden noch andere Versuche mit trockenem Borax und übersättigten Boraxlösungen in der Hitze ausgeführt, welche alle eine gute Boratausbeute ergaben. Jedoch sind die erhaltenen Zahlen infolge der unvermeidlichen Mängel der Versuchsanordnung mit unkontrollierbaren Fehlern behaftet, so dass sie nur orientierenden Wert besitzen.

IV. Einfluss eines grossen Ueberschusses der Fällungsmittel.

Die Versuche 3 und 4, bei denen die Fällungsmittel in kleinem Ueberschuss zur Anwendung kamen, gestatteten nicht, den Einfluss eines Ueberschusses näher zu verfolgen, da dieser zu klein war.

Versuch 6. Zu 50 ccm einer kalt gesättigten Boraxlösung (37,7 g Borax im Liter) wurden statt der äquivalenten Menge $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ = 0,8740 g nur 0,6740 g in fester Form gegeben. Die Boraxabnahme betrug 9,9% und war demnach geringer als bei kleinem Borax-

überschuss. Der Ueberschuss an Berylliumsulfat musste ebenfalls die Bildung von Berylliumborat infolge Komplexsalzbildung stark beeinträchtigen.

Versuch 7. a) Zu 50 ccm einer kalt gesättigten Boraxlösung (37,7 g Borax im Liter) wurden statt der äquivalenten Menge $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ = 0,8740 g beinahe die doppelte Menge = 1,6740 g in fester Form gegeben. Bei der Zugabe der ersten Anteile von Berylliumsulfatlösung entstand ein ausgiebiger Niederschlag, der sich bei Zugabe weiterer Berylliumsalzmengen bis auf einen kleinen Rest löste. Als dann im Filtrat das Beryllium durch Ammoniak gefällt wurde, enthielt das vollständig gefällte Berylliumhydroxyd grosse Mengen von Borsäure. Der gesamte Boraxverlust als Berylliumborat bei der ursprünglichen Fällung und bei der Fällung des Berylliumhydroxyds im Filtrat in der Kälte betrug 17%.

Beim Versuche 1, der mit der gleichen Boraxmenge, aber mit der äquivalenten Menge von Berylliumsulfat ausgeführt wurde, ergab sich mit einer Fällung der gleiche Verlust an Borax.

b) Die gleichen Versuche wurden unter den nämlichen Bedingungen wiederholt mit dem Unterschied, dass die Fällung des Berylliums im Filtrat durch Ammoniak in der Hitze vorgenommen wurde. Der gesamte Boraxverlust betrug dann nur noch 6,5%.

Von diesen Versuchen gingen wir aus, um den Einfluss von frisch gefälltem Berylliumhydroxyd auf Borsäure näher zu studieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im 1. Teil dieser Arbeit enthalten und decken sich mit dem Resultat des Versuches 7.

V. und VI. Einfluss von zugesetztem überschüssigen Salz und verschiedener Fällungsmittel.

Die Arbeitsmethode und die Mengenverhältnisse der Komponenten bei den Versuchen über die Verteilung von Borsäure zwischen frisch gefälltem Berylliumhydroxyd und Wasser ermöglichten eine genaue quantitative Erfassung des Reaktionsverlaufes. Es wurde deshalb bei allen kommenden Versuchen die erprobte Anordnung beibehalten, um so direkt vergleichbare Resultate zu erhalten. Bei den Verteilungsversuchen wurde Ammoniak als Fällungsmittel angewendet und konstatiert, dass überschüssiges Ammoniak ohne Einfluss auf den Reaktionsablauf ist.

Die folgenden Versuche beschäftigten sich mit dem Vergleich

der Wirkung verschiedener Fällungsmittel, indem einmal Borsäure und Ammoniak, das andere Mal Borax in einer Menge, wie sie der Borsäure äquivalent war, zur Anwendung kam; auch sollte der Einfluss von überschüssigem Natriumsulfat näher verfolgt werden. Die Versuchsbedingungen waren bei allen Einzelversuchen die gleichen, wie bei der Untersuchung über die Verteilung der Borsäure: Temperatur 20°, gleiche Mischungsreihenfolge, konstante Mengen von Berylliumhydroxyd und Borsäure, konstantes Volumen, Schütteldauer 2 Stunden.

Tabelle 1.

Versuchsnummer	Versuchsvolumen ccm	Angewendet mg		Angewendet, berechnet auf 100 ccm, mg		Mengenverhältnis $B(OH)_3 : Be(OH)_2$	Berechnet auf 100 ccm $B(OH_3)$, mg		Verhältnis $1 : C\omega/C\lambda = 1/K$	Bemerkungen
		$B(OH)_3$	$Be(OH)_2$	$B(OH)_3$	$Be(OH)_2$		Im Filtrat noch vorhanden $C\omega$	Verbraucht $C\lambda$		
8	200	1250	216,74	625	108,37	5,7 : 1	535,7	89,3	0,166	Fällungsmittel: Borax.
9	200	1250	216,74	625	108,37	5,7 : 1	537,2	87,8	0,163	Fällungsmittel: Borsäure + NH_3
10	200	1250	216,74	625	108,37	5,7 : 1	535,0	90,0	0,168	Fällungsmittel: Borax; Zugabe von überschüssigem Na_2SO_4.

Aus den Versuchen folgt, dass die Fällungsmittel Borax und die ihm äquivalente Menge Borsäure + NH_3 die gleiche Wirkung in bezug auf die Zusammensetzung des Bodenkörpers zeigen und dass ein Zusatz von überschüssigem Na_2SO_4 ohne Einfluss ist.

VII. Versuche, im Bodenkörper möglichst grosse Mengen von Borsäure zu binden.

Versuch 6 zeigte, dass ein grosser Ueberschuss von Borax die Bildung von Bodenkörpern, die verhältnismässig viel Borsäure enthalten, ungünstig beeinflusst. Die ersten sieben Versuche, die mit wechselnden Mengen der aufeinander wirkenden Komponenten bei verschiedenen Versuchsbedingungen (z. B. Volumen) ausgeführt wurden, lassen sich nicht auf ein gemeinsames charakteristisches Versuchsmerkmal, wie es bei der Verteilung der Borsäure $\left(\text{Koeffizient } K = \frac{C\omega}{C\lambda}\right)$ geschah, zurückführen, weshalb sie nicht direkt untereinander vergleichbar sind. Es wurde deshalb eine neue Versuchsreihe unter

Benutzung der bei der Verteilung der Borsäure erprobten Anordnung durchgeführt, wodurch sich eine direkte Vergleichbarkeit ergab.

In erster Linie wurde der Einfluss eines grossen Boraxüberschusses bei gleichbleibendem Versuchsvolumen, gleichbleibender Temperatur und Schütteldauer bei wechselnden Mengen von Berylliumsalz studiert. Der Boratüberschuss war so bemessen, dass das Verhältnis Borax : $Be(OH)_2$ in allen Fällen das gleiche blieb.

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Versuchsvolumen ccm	Angewendet mg		Angewendet, berechnet auf 100 ccm, mg		Angewandtes Verhältnis $B(OH)_3 : Be(OH)_2$	Aequivalentes Verhältnis $B(OH)_3 : Be(OH)_2$	Berechnet auf 100 ccm $B(OH)_3$, mg		Verhältnis $1 : C\omega/C\lambda = 1/K$
		$B(OH)_3$	$Be(OH)_2$	$B(OH_3$	$Be(OH)_2$			Im Filtrat noch vorhanden $C\omega$	Verbraucht $C\lambda$	
11	200	4444,25	500	2222,12	250	8,9 : 1	5,7 : 1	1837,5	383,62	0,208
12	200	2666,5	300	1333,25	150	8,9 : 1	5,7 : 1	1160,25	173,5	0,148
13	200	888,83	100	444,41	50	8,9 : 1	5,7 : 1	401,83	42,58	0,106

Beim Vergleich der verschiedenen Werte von K bestätigt sich der schon bei Versuch 6 auf anderem Wege konstatierte ungünstige Einfluss des Boraxüberschusses und der günstige Einfluss möglichst hoher Konzentration des Berylliumsalzes.

Bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Komponenten, Berylliumsalz und Borax, lässt sich der ungünstige Einfluss des Ueberschusses des letzteren vermeiden; es ist dann ein Bodenkörper mit möglichst grossem Borsäuregehalt zu erwarten.

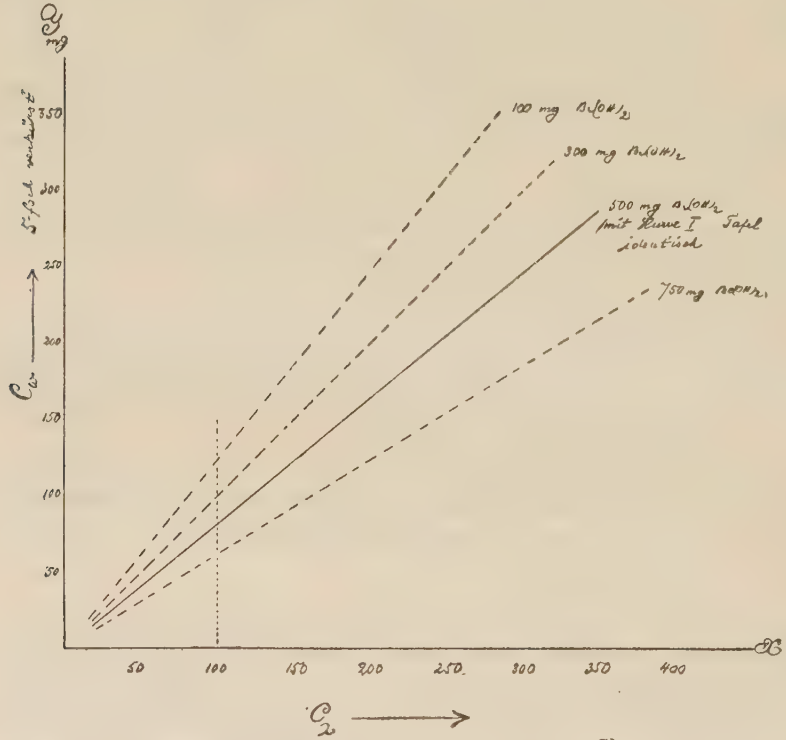
Die folgende Tabelle 3 gibt Aufschluss über die Anordnung der Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden und welche die oben erwähnten Voraussetzungen bestätigten. (Vergl. Koeffizienten bei 11, 12, 13 bzw. 15, 16, 17.)

Tabelle 3.

Versuchsnummer	Versuchsvolumen ccm	Angewendet mg		Berechnet auf 100 ccm, mg		Verhältnis $B(OH)_3 : Be(OH)_2$	Berechnet auf 100 ccm $B(OH)_3$ mg		Verhältnis $C\lambda/C\omega = 1/K$
		$B(OH)_3$	$Be(OH)_2$	$B(OH)_3$	$Be(OH)_2$		Im Filtrat noch vorhanden $C\omega$	Verbraucht $C\lambda$	
14	200	4324,5	750	2162,25	375	5,7 : 1	1675,4	486,85	0,297
15	200	2883,7	500	1441,85	250	5,7 : 1	1159,1	282,4	0,243
16	200	1730,2	300	865,1	150	5,7 : 1	721,99	143,15	0,198
17	200	576,4	100	288,2	50	5,7 : 1	250,0	38,2	0,152

Versuch 15 ist mit den Verteilungsversuchen identisch, obwohl Borax als Fällungsmittel verwendet wurde; denn es wurde ja gezeigt, dass die Fällungsmittel Borax und Borsäure NH_3 unter den oben geschilderten Verhältnissen die gleichen Ergebnisse liefern.

Der Versuch 15 repräsentiert also die ganze Reihe der Verteilungsversuche des Systems: Borsäure-Berylliumhydroxyd-Wasser-Ammonsulfat, die wiederum durch eine Kurve dargestellt werden kann (Seite 17 Figur 2). Aus demselben Grund lassen sich auch die Koeffizienten der Versuche 14, 16 und 17 als Repräsentanten der dazugehörigen Versuchsreihen betrachten, denen auch je eine Kurve zukommen sollte. Graphisch lässt sich das Kurvensystem folgendermassen darstellen (Figur 3).



Figur 3. Zusammenstellung der in Tabelle 0 durch Verhältnis $\frac{C\lambda_n}{C\omega_n} = 1 : K_n = \operatorname{ctg} \alpha_n$ gegebenen Kurven.

Betrachtet man eine zur y-Achse gezogene Parallele, so schneidet sie in den Punkten 1, 2, 3, 4 die betreffenden Kurven. Alle diese

Punkte haben gemeinsame verbrauchte und verschiedene zurückgebliebene Borsäuremengen. Diese zurückgebliebene Borsäuremenge ist um so grösser, je kleiner die arbeitende Berylliumhydroxydmenge ist.

Tabelle 4.

Versuchsnummer	Angewendet $Be(OH)_2$ mg	$B(OH)_3$ mg auf 100% des Versuchsvolumens				$C\lambda/C\omega = 1/K$
		Im Filtrat $C\omega$	Verbraucht $C\lambda$	Im Filtrat $C\omega$	Verbraucht $C\lambda$	
				auf $C\lambda = 100$ umgerechnet		
14	**750**	1675,4	486,85	**362,6**	100	0,297
15	**500**	1159,1	282,4	**410,4**	100	0,243
16	**300**	721,99	143,15	**504,4**	100	0,198
17	**100**	250	38,2	**654,5**	100	0,152

Will man also im System Borsäure-Berylliumhydroxyd möglichst viel der ersteren im Bodenkörper binden, so ist es notwendig, grosse Mengen von Berylliumhydroxyd anzuwenden. Handelt es sich aber um das System Borax-Berylliumhydroxyd, so müssten erstens äquivalente Mengen der Komponenten und zweitens der Borax in möglichst konzentrierter Form zur Anwendung kommen.

Zusammenfassung.

Bei den Fällungen mit kaltgesättigten Boraxlösungen nimmt die im Bodenkörper gebundene Borsäure mit abnehmender Konzentration mit der dadurch bedingten gesteigerten Hydrolyse und anwachsender Löslichkeit des Berylliumborates ab. Zur Erzielung guter Resultate sind möglichst konzentrierte Berylliumlösungen anzuwenden.

Bei Verwendung heissgesättigter Boraxlösungen und damit gesteigerter Konzentration an Polyborationen nimmt die Menge der im Bodenkörper gebundenen Borsäure erheblich zu.

Ueberschüsse der Fällungsmittel (über die äquivalenten Mengen), sowohl von Borax als auch von Berylliumsalz, beeinträchtigen die Bildung von borsäurereichen Bodenkörpern.

Als Fällungsmittel sind Borax und Borsäure $+ NH_3$ in äquivalenten Mengen bei gleicher, wenn auch nur kleiner Konzentration in bezug auf ihre Wirkung gleichwertig. Ein Zusatz von Na_2SO_4 und event. Ammoniumsulfat ist ohne Einfluss.

Die an Borsäure reichsten Bodenkörper werden erhalten, wenn man möglichst grosse Mengen Berylliumhydroxyd in äquivalentem Verhältnis mit Borax in möglichst konzentrierter Form zur Anwendung bringt.

III. Ueber optisch aktive komplexe Beryllium-Zuckerverbindungen.

Durch Zusatz eines optisch inaktiven Körpers zu Lösungen von optisch aktiven Stoffen tritt unter Umständen eine Veränderung (Erhöhung oder Erniedrigung) des Drehungsvermögens der aktiven Substanz ein, die je nach der Natur der beiden aufeinanderwirkenden Stoffe auf Bildung chemischer Verbindungen oder auf der Aenderung des chemischen Gleichgewichtes oder des Dissoziationsgrades beruht. Die Mehrzahl der überaus zahlreichen Untersuchungen, die in dieser Richtung angestellt wurden, erstreckten sich auf die Weinsäure und Apfelsäure und auf die Zuckerarten.

Kahlenberg[1]) benützte zuerst die Bestimmung der Leitfähigkeit, des optischen Drehungsvermögens und der Potentialdifferenz zur Konstitutionsermittelung. Er konnte auf diesem Wege nachweisen, dass die in der Fehlingschen Lösung vorhandene Kupfer-Alkali-Weinsäureverbindung als ein Kaliumsalz einer komplexen Kupferweinsäure, in der das Kupfer am Karboxyl sitzt, anzusehen ist. Die von ihm aufgestellten Konstitutionsformeln der Kaliumsalze der Kupfer- und Bleiweinsäure zeigen nur den Ersatz der Karboxylwasserstoffatome durch Kupfer bzw. Blei. Es sind aber auch komplexe Verbindungen bekannt geworden, in denen auch Alkoholhydroxylwasserstoffatome durch schwere Metalle ersetzt sind, z. B. Verbindungen des Bleis mit Zuckerarten,[2]) von Kupfer und Alkali mit Glyzerin u. a.

Hädrich[3]) hat als erster bestimmt auf den Zusammenhang zwischen elektrolytischer Dissoziation und spezifischer Drehung hingewiesen. Er wies nach, dass das Drehungsvermögen von Elektrolyten in annähernd völlig dissoziierten Lösungen von dem inaktiven Ion unabhängig ist, d. h. dass es nur von der Konzentration des optisch aktiven Ions abhängig ist, wodurch frühere Versuche von Landolt über neutrale Tartrate und von Oudemans über Salze der Chinaalkaloide und der Chinasäure und hierbei gefundene Regelmässigkeiten deren molekularer Drehungsvermögen aufgeklärt wurden. Eine Fortsetzung und Bestätigung der Hädrichschen Untersuchungen bildeten die Arbeiten Waldens,[4]) der das Drehungsvermögen und die Leit-

[1]) Zeitschr. physikal. Chem. **7**, 577.
[2]) G. Favre, Journ. prakt. Chem. [1] **32**, 364.
[3]) Zeitschr. physikal. Chem. **12**, 476.
[4]) Zeitschr. physikal. Chem. **15**, 196.

fähigkeit von Salzen optisch aktiver Säuren und die Säure selbst experimentell verglich.

Ganz anders verhalten sich die von Hädrich untersuchten Boryl-, Antimonyl- und Arsenyltartrate im Vergleich zu den gewöhnlichen Tartraten. Das an sich sehr grosse Drehungsvermögen der Lösungen der zusammengesetzten Tartrate erfährt bei anwachsender Verdünnung eine Verminderung, die bei den Boryl- und Arsenyltartraten sehr erheblich, bei den Antimonyltartraten nur gering ist. Die Lösungen der gewöhnlichen Tartrate zeigen bei zunehmender Verdünnung dagegen eine schwache Drehungssteigerung. An diesem Beispiel lässt sich am besten die Bedeutung der Untersuchungen von Kahlenberg, Hädrich und Walden ermessen. Die von diesen Autoren begründete Untersuchungsweise ist eine wertvolle Bereicherung der Methoden zur Unterscheidung komplexer Verbindungen von Doppelsalzen. Es lässt sich hiemit die oben geschilderten Verhältnisse bei den gewöhnlichen und zusammengesetzten Tartraten sehr leicht erklären. Die Lösungen der gewöhnlichen Tartrate zeigen bei zunehmender Verdünnung und damit gesteigerter elektrolytischer Dissoziation eine Steigerung ihres Drehungsvermögens. Die zusammengesetzten Tartrate sind nun nicht Salze der gewöhnlichen Weinsäure, sondern der komplexen Boryl-, Arsenyl- und Antimonylweinsäure, die bei anwachsender Verdünnung hydrolysiert werden (Beweis durch die Bestimmung der Leitfähigkeit) und dadurch einen Teil ihres hohen spezifischen Drehungsvermögens einbüssen. Am wenigsten von diesen komplexen Weinsäuren wird die Antimonylweinsäure hydrolytisch gespalten, weshalb ihre Salzlösungen bei zunehmender Verdünnung nur wenig ihre Rotation vermindern. Die Bildung komplexer Weinsäureverbindungen erklärt auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Biot[1]) über die drehungssteigernde Wirkung des Zusatzes von Borsäure zu Weinsäure und Gernez[2]) von Wolframaten und Molybdänaten zur gleichen Säure und Walden[3]) über Uranylweinsäureverbindungen.

Nähere Untersuchungen über komplexe Verbindungen des Berylliums mit optisch aktiven Körpern wurden zuerst von Rosenheim und Woge[4]) ausgeführt. Diese beiden Autoren stellten zwei Reihen

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **11**, 82; **29**, 341, 430; **59**, 229.
[2]) Compt. rend. **104**, 783: **108**, 942; **105**, 803; **106**, 1529; **106**, 1527.
[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **7**, 577—619.
[4]) Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 283.

von Beryllium-Weinsäure-Alkaliverbindungen her. Diese Verbindungen konnten dann Rosenheim und Itzig[1]) durch Bestimmen der Molekulardrehungen und teilweise auch durch Bestimmen der Leitfähigkeit in scharfer Weise als komplexe Verbindungen erkennen, für die sie auch verschiedene Konstitutionsformeln aufstellten, aus denen zu ersehen ist, dass das Beryllium auch befähigt ist, Alkoholhydroxylwasserstoff zu ersetzen. Ferner konnten die beiden Autoren die noch unbekannten Berylliumäpfelsäureverbindungen als wohlcharakterisierte Salze isolieren und deren komplexe Natur ebenfalls durch Bestimmung der Drehungsvermögen feststellen; sie verfolgten weiter die Einwirkung von Berylliumsalzlösungen auf optisch aktive Körper unter besonderer Berücksichtigung der Konstatierung der maximalen Drehungsveränderung und Umkehrung der Rotation.

Es wurde festgestellt, dass das Beryllium nur mit relativ starken, mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltenden organischen Dikarbonsäuren oder ihren sauren Estern komplexe Verbindungen bildet, die eine Erhöhung der ursprünglichen Drehung zeigen. Notwendig ist dazu die Anwesenheit von Alkali, das bei der Reaktion in den Komplex eintritt. Diese komplexen Beryllium-Oxydikarbonsäuren zeigen im Gegensatz zu den entsprechenden Borverbindungen eine sehr grosse Beständigkeit und in wässeriger Lösung eine nur unbedeutende Hydrolyse.

Versuche, die Rosenheim und Itzig schliesslich noch angestellt haben, nämlich Berylliumsulfat bei Gegenwart von Alkali auf Traubenzucker einwirken zu lassen, lieferten ein negatives Resultat in dem Sinne, dass Berylliumsulfat allein keine Veränderung hervorbrachte, bei Zusatz von Alkali aber sofort Berylliumhydrat ausfiel.

In diesem Punkte setzte die folgende Untersuchung ein. Rosenheim und seine Mitarbeiter haben an dem Beryllium, in einem Fall auch beim Aluminium, andere Autoren an Bor und Blei nachgewiesen, dass diese nur in alkalischer Lösung das Drehungsvermögen aktiver Körper beeinflussen. Diese Eigenschaft ist demnach nicht an deren positiv geladene Kationen, sondern an die in alkalischer Lösung vorhandenen komplexen Anionen ($Pb[OH]O'$, PbO''_2, $Al[OH_2]O'$, BeO''_2, $Be[OH]O'$ u. s. w.) gebunden und scheint von deren Konzentration abhängig zu sein. Auf diesem Wege lässt sich dann vielleicht ein Schluss ziehen auf die relative Stärke der diesen komplexen Anionen

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. **32**, 3431.

entsprechenden Säuren (Aluminiumsäure, Berylliumsäure u. s. w.). Das wäre sehr wünschenswert, da die Bestimmung der Leitfähigkeit wegen der in den alkalischen Lösungen der Blei- u. s. w. Salze vorliegenden komplizierten Verhältnisse keine quantitativen Ergebnisse liefert, wie Hantzsch[1]) konstatiert hat. Dieser hat bei seinen Untersuchungen über die Natur der alkalischen Lösungen der amphoteren Metallhydrate nachweisen können, dass der relative Grad der Säurespaltung dieser Hydrate sich durch die Reihe

Zn — Be — Pb — Sn — Ge

ausdrücken lässt, in der das Hydrat des Zn die schwächste und das Hydrat des Ge die stärkste Säure darstellt. Wenn auch die Voraussetzungen von Hantzsch über die Natur der alkalischen Lösungen der Metallhydrate durch neueste Untersuchungen von Slade[2]) über Natriumaluminatlösungen, von Klein[3]) über Kalium- und Natriumzinkatlösungen und von Bleyer und Kaufmann[4]) über Kaliumberyllatlösungen widerlegt wurden, so konnte doch in allen beobachteten Fällen die Hantzschsche Reihenfolge bestätigt werden. Ein neuer Weg zur Nachprüfung der Richtigkeit der aufgestellten Reihe kann voraussichtlich folgendermassen gefunden werden.

Unter der Voraussetzung, dass die alkalischen Lösungen von Blei-, Beryllium-, Aluminium- und ähnlichen amphoteren Hydraten mit optisch aktiven Stoffen komplexe Verbindungen liefern, was auch schon durch zahlreiche Untersuchungen bewiesen ist, kann man durch optische Messungen die Hydrolyse und die Beständigkeit der entstandenen Komplexe experimentell prüfen und dadurch die relative Wirkungsweise der diese Komplexe bedingenden sauren Metallhydrate (Berylliumsäure u. s. w.) vergleichen.

Um dies verfolgen zu können, wählt man zweckmässig einen optisch aktiven Körper, der zwar konstitutiv ein optisches Drehungsvermögen besitzt, in reinen wässerigen Lösungen jedoch gar keine oder nur sehr geringe Aktivität zeigt. Das Drehungsvermögen dieses optisch aktiven Stoffes muss aber durch Zusatz der zu vergleichenden inaktiven Körper hervorgerufen werden, und zwar in erheblichem Masse, so dass die Drehungsänderung leicht zu beobachten ist. Weiters darf der aktive Stoff keine Multirotation und ähnliche Eigenschaften

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **30**, 289.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 261; **18**, 1.
[3]) Zeitschr. f. anorgan Chem. **74**, 157.
[4]) Bleyer, Habilitationsschrift Seite 22.

aufweisen und durch den Zusatz der inaktiven Körper in seiner inneren chemischen Konstitution nicht verändert werden.

Diese Forderungen erfüllen verschiedene Hexite und Pentite, von denen wieder d-Mannit in reinem Zustand am leichtesten zugänglich ist. In wässeriger Lösung verschiedener Konzentrationen ($^1/_2$—$^1/_{32}$ Mol im Liter) zeigte der reine Mannit (Kahlbaum) im 2-dm-Rohr keine Aktivität, was auch schon von mehreren Autoren bestätigt wurde, während nur Bouchardat[1]) unter Anwendung einer 3 m langen Röhre ein geringes optisches Drehungsvermögen konstatieren konnte.

Die Ergebnisse werden nur dann vergleichbar, wenn man eindeutige Verhältnisse wählt und die Untersuchung bei gleichen Bedingungen ausführt.

Bei den meisten bisherigen Untersuchungen über den Einfluss optisch inaktiver Körper auf optisch aktive Substanzen handelte es sich zumeist um die Feststellung, ob überhaupt eine Veränderung der Rotation eintritt; es wurden deshalb ganz beliebige Mengen der beiden Komponenten als Ausgangsverhältnisse genommen und diese beliebig variiert, je nach dem Zwecke, den man erreichen wollte. Im Gegensatz hierzu wurde in den folgenden Versuchen, welche sich auf die Einwirkung von alkalischen Berylliumlösungen auf Mannit erstrecken, molekulare Verhältnisse gewählt, um so, wenn möglich, einen Schluss auf den Wirkungsgrad des in den alkalischen Lösungen vorhandenen Beryllates ziehen zu können und mit dessen Wirkungsweise die des Plumbits, Aluminats usw. von äquivalenter Konzentration unter gleichen Versuchsbedingungen zu vergleichen.

Die Aktivität des Mannits kann durch Zusatz von verschiedenen optisch inaktiven Stoffen hervorgerufen werden. So erzeugen z. B. Rechtsdrehung: Arsensäure, neutrales Natriumarseniat, Borax, wolframsaure Salze; Linksdrehung: Alkalien, Alkalikarbonate, saures Natriumarseniat, alkalische Erden. Wahrscheinlich wird diese Erscheinung nicht durch Entstehen einfacher Additionsprodukte hervorgerufen, es scheinen vielmehr durch Eintritt der inaktiven Körper in das Zuckermolekül komplexe Körper von Säurecharakter zu entstehen.

Experimentelles.

Die zuerst angestellten Versuche ergaben, dass Lösungen neutraler Berylliumsalze und auch frisch gefälltes, voluminöses, reaktionsfähiges

[1]) Compt. rend. **80**, 120.

Berylliumhydroxyd die Aktivität von Mannit in keiner Weise beeinflusst. Es steht daher fest, dass die Wirksamkeit des Berylliums als Erreger der optischen Aktivität nur an die negativen Anionen BeO''_2 bzw. $HBeO'_2$, die als Spaltungsprodukte der Beryllate auftreten, gebunden ist. Da diese Beryllate aber als solche nicht isoliert werden können, ist es nicht möglich, sie wie andere Berylliumsalze auf Mannitlösungen einwirken zu lassen. Die Beryllate sind nur in Lösungen erhältlich, und zwar sind sie nur bei Gegenwart von viel überschüssigem Alkali beständig, weshalb nur solche stark alkalische Beryllatlösungen benützt werden können. Die Misserfolge von Rosenheim und Itzig bei der Anwendung von alkalischen Berylliumsalzlösungen und Traubenzucker lassen sich vielleicht darauf zurückführen, dass sie in ungeeigneten Verdünnungen arbeiteten. Die verdünnten Beryllatlösungen scheiden spontan Berylliumhydrat aus.

Für die Herstellung haltbarer alkalischer Berylliumlösungen standen zwei Wege offen:

1. durch Wechselwirkung zwischen Berylliumsalz und berechneten Mengen Natronlauge,
2. durch Auflösen von frisch gefälltem Berylliumhydrat in überschüssiger Natronlauge.

Vorversuche.

Mannitlösungen konstanter Konzentration wurden mit wechselnden Mengen frisch bereiteter Beryllatlösung (aus Berylliumsulfat und stöchiometrisch berechneter Menge Natronlauge hergestellt) vermengt und hierauf optisch untersucht. Das Versuchsvolumen betrug in allen Fällen 250 ccm. Bezeichnet man die verwendeten Mengen Mannit mit A (= 3,46 g Mannit), Natriumhydroxyd mit B (= 4,5 g NaOH) und Berylliumsulfat mit C (= 3,54 g), so wurden bei den Versuchen folgende Verhältnisse gewählt:

$1\,A + 1\,B + 1\,C$; $1\,A + 2\,B + 2\,C$; $1\,A + 3\,B + 3\,C$ usw.

Die optischen Messungen wurden im 2-dm-Rohr bei Natriumlicht und der Temperatur 17^0 bis 18^0 im Laurentschen Halbschattenapparat ausgeführt. Es ergab sich:

1. eine erhebliche Steigerung der Aktivität des Mannits und
2. dass bei dem Verhältnis $1\,A + 4\,B + 4\,C$ ein Maximum der Drehungssteigerung erreicht wurde.

Weitere Versuche, die mit $1\,A + 5\,B + 5\,C$ usw. angestellt wurden, ergaben keine Aenderung des mit $1\,A + 4\,B + 4\,C$ erreichten

optischen Zustandes, d. h. es konnte keine Umkehrung der Rotation beobachtet werden.

Die näheren Angaben über diese Versuche sind in folgender Tabelle I enthalten.

Tabelle I.

Nullstellung des Apparates im Mittel 3°20′ ± 2′.

1.	1 A + 1 B + 1 C	abgelesener Drehungswinkel	αD	= 0°27′ ± 2′
2.	1 A + 2 B + 2 C	„	„	„ = 0°42′ ± 2′
3.	1 A + 4 B + 4 C	„	„	„ = 1°00′ ± 2′ usw.

Verdünntere Beryllatlösungen, als wie sie bei den Versuchen 1 A + 1 B + 1 C zur Anwendung kamen, konnten nicht zur polarimetrischen Messung verwendet werden, da diese spontan unter dem Einflusse der Zeit Berylliumhydroxyd ausschieden und dadurch erheblich schwächer wurden. Die Anwendung konzentrierterer Beryllatlösungen ist ebenfalls erschwert, da aus ihnen bald mehr oder weniger grosse Mengen Natriumsulfat auskristallisieren, die die optische Messung unmöglich machen.

Es wurde versucht, die bei dem konstantierten Maximum eventuell entstehende komplexe Beryllium-Mannit-Verbindung zu isolieren.

Eine konzentrierte Lösung von Berylliumsulfat (4 C) wurde mit Natronlauge (4 B) versetzt; da die Lösungen sehr konzentriert waren, entstand ein reichlicher Niederschlag von Natriumsulfat, der durch Asbest auf einer Nutsche abfiltriert wurde. Diese frisch bereitete Natriumberyllatlösung, die noch Natriumsulfat gelöst enthielt, wurde unter Eiskühlung mit Mannitlösung (1 A) versetzt. Durch Zusatz von Alkohol wurde das gelöste Natriumsulfat entfernt, wobei sich auch eine stark lichtbrechende, schwere, dicke, alkoholunlösliche Flüssigkeit abschied. Diese wurde im Scheidetrichter von dem überstehenden Alkohol und Natriumsulfat getrennt, filtriert und in Kristallisierschalen im Exsikkator über KOH stehen gelassen. Die qualitative Untersuchung der Flüssigkeit ergab die Anwesenheit von Natrium, Beryllium und Mannit (Schwefelsäure war nicht vorhanden). Selbst nach mehrmonatigem Stehen konnten aus der Flüssigkeit keine Kristalle erhalten werden. Kleine Kristalle, die sich am Rande bildeten, bestanden aus Natriumkarbonat, die trotz möglichstem Abschluss der Luftkohlensäure nicht zu vermeiden waren. Auf die präparative Darstellung der Berylliummannitverbindung wurde deshalb verzichtet.

Wie oben erwähnt, sind die Beryllatlösungen nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali beständig; da aber nach Unter-

suchungen verschiedener Autoren die Alkalien die Aktivität von Mannit beeinflussen, so musste die Frage, in welchem Masse Natronlauge unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen auf den Mannit einwirkt, geprüft und, wenn möglich, dieser Einfluss eliminiert werden, um vergleichbare Resultate zu erhalten.

Es wurde gefunden, wie auch vorauszusetzen war, dass der Einfluss der Natronlauge mit der Konzentration derselben, wie auch der des Mannits wächst. Man könnte versuchen, die Nebenwirkung des NaOH dadurch zu umgehen, dass man den dadurch entstehenden Fehler bei allen Versuchen auf den gleichen Wert bringt, indem man die Gesamtmenge des verwendeten NaOH (Menge des zur Erzeugung des jeweiligen Beryllates notwendigen NaOH + Ueberschuss) konstant erhält. Diese Ueberlegung ist aber nicht stichhaltig, weil

1. die Beständigkeit und damit die Einwirkung der Beryllate nur bei grossem Ueberschuss von Alkali gewährleistet ist und
2. mit anwachsenden Mengen Berylliumsulfat und damit Beryllat der von vornherein zugesetzte Ueberschuss von Alkali verringert und damit die Beständigkeit der Beryllate und der Einfluss der Alkalimenge auf den Mannit abnimmt.

Aus diesen Gründen wurde folgende Arbeitsweise gewählt, bei welcher die geschilderten Schwierigkeiten (Natriumsulfat- und Berylliumhydroxydausfall und die Nebenwirkung des NaOH) beseitigt werden konnten. Das geschah dadurch, dass man eine definierte Natriumberyllatlösung herstellte durch Auflösen von frisch gefälltem, gewaschenem Berylliumhydroxyd in überschüssiger Natronlauge (1 ccm der Lösung enthielt 0,05805 g $Be(OH)_2$ und 0,0346 g NaOH als Ueberschuss). Der grosse Ueberschuss an NaOH wurde deshalb gewählt, um bei allen Versuchen, auch bei den grössten Verdünnungen des Beryllates dessen Beständigkeit zu sichern und ein konstantes Verhältnis von Beryllat zu überschüssigem NaOH zu gewährleisten.

Endgültige Versuche.

Bei den endgültigen Versuchen waren folgende Punkte zu berücksichtigen:

1. man wollte ein möglichst grosses Beobachtungsgebiet haben,
2. man hatte sich aus Zweckmässigkeitsgründen entschlossen, mit einem bestimmten Volumen von 50 ccm zu arbeiten,

3. der ganze Versuchsspielraum musste so gewählt werden, dass bei genügend grosser Zahl von Einzelversuchen die Differenzen zweier benachbarter Versuche möglichst gross wurden und
4. mussten die Löslichkeitsverhältnisse des Mannits in Betracht gezogen werden.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Mannits, wie sie in der Literatur angegeben sind, liessen sich nicht verwirklichen, da sich ergab, dass der Mannit erheblich schwerer löslich ist.

Als Resultat zahlreicher, meist vergeblicher Versuchsreihen konnte man schliesslich die Verhältnisse als den obigen Bedingungen entsprechend anwenden, in denen

$$\frac{1}{640},\ \frac{2}{640},\ \frac{4}{640},\ \frac{6}{640},\ \frac{8}{640},\ \frac{10}{640},\ \frac{12}{640},\ \frac{14}{640},\ \frac{16}{640},$$

Mole Natriumberyllat (Na_2BeO_2) gegen:

$$\frac{1}{640},\ \frac{2}{640},\ \frac{4}{640},\ \frac{6}{640},\ \frac{8}{640},\ \frac{10}{640},$$

Mole Mannit bei einem Volum von 50 ccm standen.

Um sich Rechenschaft darüber zu verschaffen, wie gross die Wirkung des bei den Versuchen verwendeten NaOH allein auf Mannit ist, wurden zwei Versuche, der eine mit Beryllat + überschüssigem NaOH, der andere nur mit NaOH (Ueberschuss + Beryllatäquivalent) allein ausgeführt.

1. $\frac{10}{640}$ Mol Mannit und $\frac{10}{640}$ Mol Beryllat + überschüssiges NaOH ergeben einen Drehwinkel von 62′.

2. $\frac{10}{610}$ Mol Mannit und Natriumhydroxyd allein in der Menge, wie oben angegeben, ergaben einen Drehwinkel von 18′.

Die Versuchsanordnung lässt sich am besten an dem folgenden Beispiel ersehen:

Versuch $\frac{4}{640}$ Mol Beryllat gegen $\frac{4}{640}$ Mol Mannit.

11,375 g Mannit wurden in 100 ccm Wasser gelöst und für den Versuch 10 ccm = 1,1375 g = $\frac{4}{640}$ Mol Mannit und 4,60 ccm Natriumberyllatlösung (= $\frac{4}{640}$ Mol Beryllat + 0,160 g NaOH als Ueberschuss) gemischt und auf 50 ccm gebracht. Ein aliquoter Teil wurde polarimetrisch gemessen. Temperatur 18°.

Auf diese Weise wurden die Versuche in bezug auf Beryllat von $\frac{1}{640}$ bis $\frac{16}{640}$ Mole, in bezug auf Mannit von $\frac{1}{640}$ bis $\frac{10}{640}$ Mole variiert ausgeführt. $\frac{12}{640}$, $\frac{14}{640}$, $\frac{16}{640}$ Mole Mannit gegen $\frac{1}{640}$ bis $\frac{16}{640}$ Mole Beryllat haben keine weitere Veränderung der Rotation hervorgerufen.

Tabelle 2.

Zusammenstellung der beobachteten Drehwinkel.

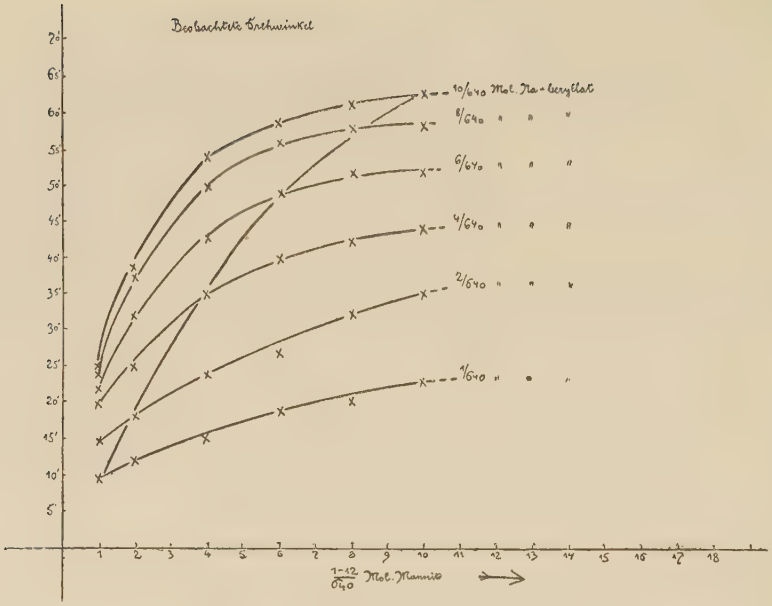
Mannit in Mol	Natriumberyllat in Mol								
	$\frac{1}{640}$	$\frac{2}{640}$	$\frac{4}{640}$	$\frac{6}{640}$	$\frac{8}{640}$	$\frac{10}{640}$	$\frac{12}{640}$	$\frac{14}{640}$	$\frac{16}{640}$
$\frac{1}{640}$	9′ 2	15′	19′ 8	22′ 4	24′	24′ 5	—	—	—
$\frac{2}{640}$	12′ 2	17′ 8	25′ 2	32′ 2	37′	38′	—	—	—
$\frac{4}{640}$	15′	24′ 2	35′	43′	50′	54′ 8	—	—	—
$\frac{6}{640}$	18′ 6	27′	40′ 2	49′	55′ 6	58′ 2	60′ 4	62′ 6	—
$\frac{8}{640}$	20′ 4	32′ 6	42′ 2	51′ 2	58′ 2	61′ 2	62′ 2	—	—
$\frac{10}{640}$	23′	34′ 8	43′ 8	52′ 2	58′	62′	—	—	—

Zusammenstellung der Ergebnisse.

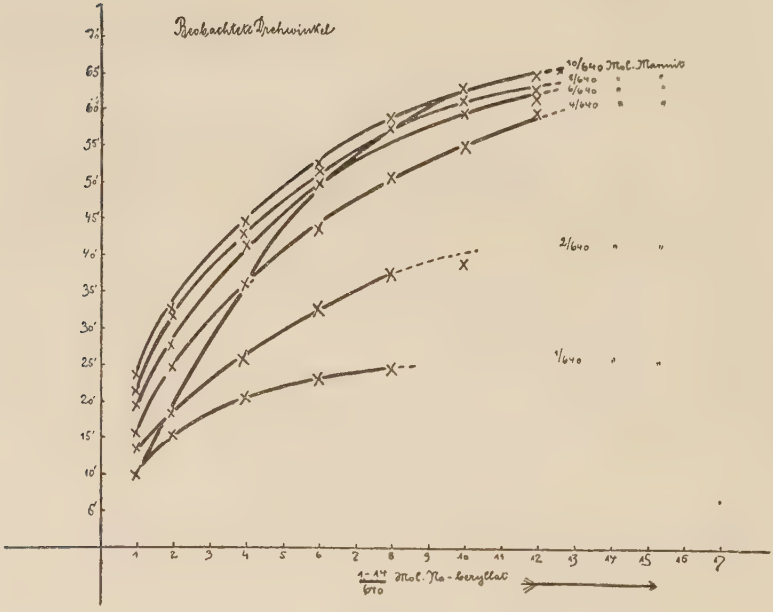
In Tabelle 2 sind die beobachteten Drehwinkel, für jeden Versuch, von der Nullstellung der Skala an ($3^0\,30'$) gemessen, enthalten. Stellt man die Ergebnisse graphisch dar, so erhält man auf Figur 4 und 5 (siehe umstehend) folgendes:

Sind die Lösungen in bezug auf Natriumberyllat bzw. Mannit verdünnt, so wächst der beobachtete Drehwinkel annähernd proportional den anwachsenden Mengen von Mannit bzw. Natriumberyllat. Je konzentrierter aber die Lösungen in bezug auf die beiden Komponenten werden, so verschwindet die einfache Proportionalität und es lässt sich ein optischer Zustand der Lösung feststellen, bei welchem weitere Zusätze des Mannits bzw. Beryllates keine weitere optische Wirkung hervorrufen. Die rot ausgezogenen Kurven der beiden Tafeln sind durch Punkte, wie sie durch die Verhältnisse

1 Beryllat : 1 Mannit
2 „ : 2 „
4 „ : 4 „
6 „ : 6 „
8 „ : 8 „
10 „ : 10 „ (Tafel 4)



Figur 4.



Figur 5.

und 1 Mannit : 1 Beryllat
2 „ : 2 „
4 „ : 4 „
6 „ : 6 „
8 „ : 8 „
10 „ : 10 „ (Tafel 5)

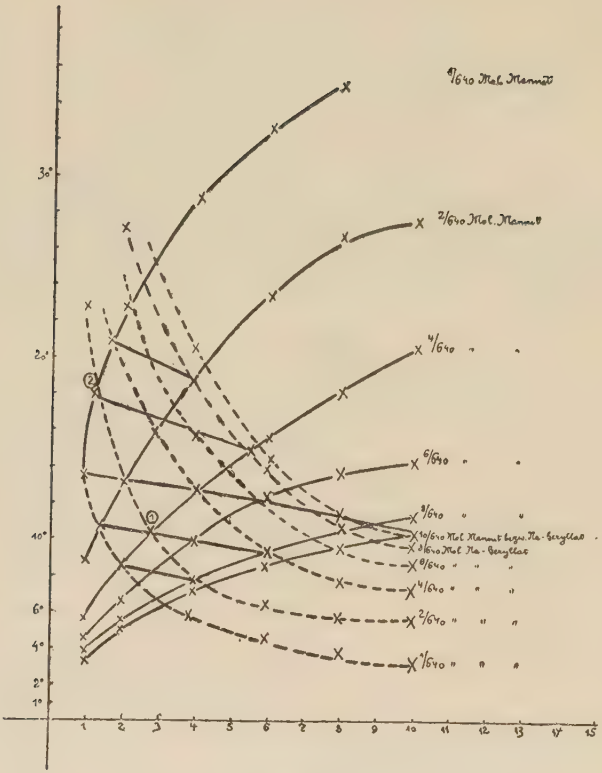
gegeben sind, gezogen. Beide Kurven ergeben das gleiche: bei den verdünnten Lösungen (1:1, 2:2, 4:4) besteht einfache Proportionalität, welche bei grösseren Konzentrationen nicht mehr in Erscheinung tritt.

Tabelle 3.

Spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$.

Mannit in Mol	Natriumberyllat in Mol					
	$\frac{1}{640}$	$\frac{2}{640}$	$\frac{4}{640}$	$\frac{6}{640}$	$\frac{8}{640}$	$\frac{10}{640}$
$\frac{1}{640}$	13° 5	22° 9	29° 1	32° 8	35° 2	—
$\frac{2}{640}$	8° 9	13°	18° 4	23° 6	27° 1	27° 7
$\frac{4}{640}$	5° 5	8° 7	12° 8	15° 7	18° 3	20° 7
$\frac{6}{640}$	4° 5	6° 6	9° 8	12° 3	13° 8	14° 2
$\frac{8}{640}$	3° 7	5° 9	7° 7	9° 4	10° 9	11° 3
$\frac{10}{640}$	3° 4	5° 7	7° 2	8° 6	9° 5	10° 3

Die Tabelle 3 enthält die beobachteten Winkel der Tabelle 2 auf das spezifische Drehungsvermögen umgerechnet. Bei konstanten Mengen Mannit und anwachsenden Mengen Beryllat wächst das spezifische Drehungsvermögen; je konzentrierter die Lösung aber in bezug auf Beryllat wird, um so langsamer wächst das spezifische Drehungsvermögen, bis ein Zustand erreicht ist, bei welchem weitere Zusätze des Beryllates keine weitere Aenderung des Drehwinkels (Tabellen 1 und 2) veranlassen. Bei konstanten Mengen Beryllat und variablen Mengen Mannit sinkt das spezifische Drehungsvermögen, und zwar um so langsamer, je konzentrierter die Lösung in bezug auf Mannit wird. Das spezifische Drehungsvermögen wird zwar noch verändert, da die Konzentration eine andere wird und durch Anwachsen von k der Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha}{lk}$ das spezifische Drehungsvermögen



Figur 6.

kleiner werden muss. Figur 6 enthält als mit Strichen ausgezogene Kurven das spezifische Drehungsvermögen bei variablen Mengen Beryllat und konstanten Mengen Mannit, als punktierte Kurven das spezifische Drehungsvermögen bei variablen Mengen Mannit und konstanten Mengen Beryllat. Die dadurch entstandenen Schnittpunkte sollen zeigen, dass man zu einem bestimmten spezifischen Drehungsvermögen auf zweifache Weise gelangen kann, wie am einfachsten folgende Beispiele illustrieren:

Punkt 1 gehört der $\frac{4}{640}$ Mol-Mannit-Kurve und $\frac{2,9}{640}$ Mol-Beryllat einerseits und der $\frac{2}{640}$ Mol-Beryllat-Kurve und $\frac{2,9}{640}$ Mol-Mannit anderseits an, d. h.

1. $\frac{4}{640}$ Mol Mannit : $\frac{2,9}{640}$ Mol Beryllat und
2. $\frac{2,9}{640}$ Mol Mannit : $\frac{2}{640}$ Mol Beryllat oder

1. 4 Mannit : 2,9 Beryllat und
2. 2,9 Mannit : 2 Beryllat oder
1. 4 Mannit : 2,9 Beryllat und
2. 4,2 Mannit : 2,9 Beryllat.

Bei Punkt 2 ergibt sich

1. 1 Mol Mannit : 1,4 Mol Beryllat und
2. 0,98 Mol Mannit zu 1,4 Mol Beryllat.

Die Differenzen lassen sich erklären durch die unvermeidlichen Ablesefehler und hauptsächlich durch die Vervielfachung dieses Fehlers bei der Umrechnung des beobachteten Drehwinkels auf das spez. Drehvermögen. Wenn auch Abweichungen erkenntlich sind, so lässt sich doch die Richtigkeit der Tendenz der Beobachtungskurven feststellen.

Die Linien, welche die Werte der spez. Drehungsvermögen bei gleichen Molekularverhältnissen der beiden Komponenten verbinden, zeigen den allgemeinen Charakter, dass bei steigender Konzentration des Mannits (k!) das spez. Drehvermögen sinkt.

Zusammenfassung.

1. Der in wässeriger Lösung optisch inaktive Mannit wird durch Zusatz von alkalischen Berylliumlösungen in erheblichem Masse aktiviert (Linksdrehung).
2. Die Wirksamkeit der alkalischen Berylliumlösung beruht auf dem in diesen Lösungen vorhandenen Beryllat.
3. Wäre das Berylliumhydrat in der alkalischen Lösung nur im kolloiden Zustand vorhanden, so könnte die alkalische Berylliumlösung gegenüber äquivalenter Lauge keine so erheblich gesteigerte Wirksamkeit, wie sie beobachtet wurde, aufweisen.
4. Es wurde eine auf optischen Messungen beruhende Arbeitsmethode ausgearbeitet, die unter Umständen einen Schluss auf die relative Stärke der in alkalischen Lösungen vorhandenen sauren amphoteren Metallhydrate ziehen lässt.
5. Durch Zusatz von Beryllat zu Mannit und umgekehrt wird ein optischer Zustand erreicht, der durch weiteren Zusatz des variablen Komponenten nicht weiter verändert wird.
6. Es entsteht durch Einwirken von Natriumberyllat auf Mannit eine komplexe Verbindung, die innerhalb des Beobachtungsgebietes keine Hydrolyse erleidet, also sehr beständig ist. Würde

die Verbindung hydrolysiert werden, dann müsste bei anwachsender Verdünnung die optische Aktivität erheblich sinken bzw. verschwinden. Die komplexe Berylliummannitverbindung ähnelt also den von Rosenheim und Itzig untersuchten Beryllium-oxydikarbonsäuren.

Schluss.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

1. Die präparative Untersuchungsmethode lieferte keine definierbaren komplexen organischen Berylliumverbindungen.

2. Die Literaturangaben über Berylliumborat veranlassten Untersuchungen über die Bildungsbedingungen dieses Salzes. Es ergab sich hierbei, dass bei der Verteilung von Borsäure zwischen nasszierendem Be-Hydroxyd und Wasser sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei Siedetemperatur feste Lösungen nach dem Henryschen Gesetz entstehen. Die bisherigen Angaben über definierte Be-Borate scheinen demnach nicht mehr stichhaltig zu sein, wie es sich auch nach den Gesetzmässigkeiten für die Bildungsbedingungen definierter Metallborate erwarten liess. Diese Ergebnisse wurden durch die eingehenden Untersuchungen über das Verhalten von Borax zu Berylliumsalzlösungen bestätigt.

3. Die[1]) schon früher beobachtete drehungssteigernde Wirkung des Zusatzes alkalischer Be-Lösungen zu optisch aktiven Körpern wurde weiter verfolgt und gefunden, dass der in wässeriger Lösung optisch inaktive Mannit durch Zusatz von alkalischen Be-Lösungen in erheblichem Masse aktiviert (Linksdrehung) wird. Es wurde festgestellt, dass die Wirksamkeit der alkalischen Be-Lösung auf dem in diesen Lösungen vorhandenen Beryllat beruht; wäre das Be-Hydrat in der alkalischen Lösung nur in kolloidem Zustand vorhanden, so könnte die alkalische Be-Lösung gegenüber äquivalenter Lauge keine so erheblich gesteigerte Wirksamkeit, wie sie beobachtet wurde, aufweisen. Es wurde eine auf optischen Messungen beruhende Arbeitsmethode ausgearbeitet, die unter Umständen einen Schluss auf die relative Stärke der in alkalischen Lösungen vorhandenen sauren amphoteren Metallhydrate ziehen lässt. Durch Zusatz von Beryllat

[1]) Habilitationsschrift Bleyer, München 1913, S. 74.

zu Mannit und umgekehrt wird ein optischer Zustand erreicht, der durch weiteren Zusatz des variablen Komponenten nicht weiter verändert wird. Durch Einwirken von Natriumberyllat auf Mannit entsteht eine komplexe Verbindung, die innerhalb des grossen Beobachtungsgebietes keine Hydrolyse erleidet, also sehr beständig ist. Würde die Verbindung hydrolysiert werden, dann müsste bei anwachsender Verdünnung die optische Aktivität erheblich sinken bzw. verschwinden.

Inhalts-Verzeichnis.

Einleitung 3

I. 6

II. Ueber Berylliumborate 8

1. Die Verteilung von Borsäure zwischen Wasser und Berylliumhydroxyd 10

2. Das Verhalten von Borax zu Berylliumsalzlösungen 18

I. Borsäurelösungen und Berylliumsulfat und Berylliumhydroxyd 21

II. Fällungen mit kaltgesättigten Boraxlösungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen 22

III. Fällungen mit heissgesättigten Boraxlösungen und mit äquivalentem festen Berylliumsulfat 23

IV. Einfluss eines grossen Ueberschusses der Fällungsmittel . 24

V. u. VI. Einfluss von zugesetztem überschüssigen Salz und verschiedener Fällungsmittel 25

VII. Versuche, im Bodenkörper möglichst grosse Mengen von Borsäure zu binden 26

III. Ueber optisch aktive komplexe Beryllium-Zuckerverbindungen 30

Schluss 44

Lebenslauf.

Ich, Lucjan Paczuski, wurde am 2. Februar 1878 zu Skórzec (Bezirk Siedlce, russ. Polen) geboren, habe im Jahre 1897 das humanistische Gymnasium absolviert und zehn Semester an der Kaiserlichen Universität zu Moskau studiert, dort das Diplomexamen als Naturwissenschaftler mit Erfolg abgelegt; dann studierte ich drei Semester am Polytechnikum zu Warschau Chemie und bestand dort die Vorprüfung. Da kurze Zeit darauf das Polytechnikum geschlossen wurde, setzte ich mein Studium in München fort, wo ich seit zwölf Semestern Mathematik, Physik, Chemie und Mineralogie studiere. Im Wintersemester 1910/11 bestand ich das anorganische, im Sommersemester 1911 das organische Verbandsexamen.